

Untersuchung reiner und oxydierter Oberflächen von Nickellegierungen mit Hilfe von Auger-Elektronen-Spektroskopie und Röntgenaufttrittspotential-Spektroskopie

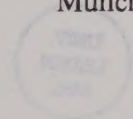
Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Klaus Wandelt
aus
Hirschberg/Schlesien

1975

Untersuchung reiner und oxydierter Oberflächen von Nickellegierungen mit Hilfe von Auger-Elektronen-Spektroskopie und Röntgenaufttrittspotential-Spektroskopie

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Klaus Wandelt
aus
Hirschberg/Schlesien

1975



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Ertl

2. Prof. Dr. J. Voitländer

Tag der mündlichen Prüfung: 23.7.1975

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1971 bis Juni 1973 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Hannover und von Juli 1973 bis Juni 1975 am Physikalisch - Chemischen Institut der Universität München unter Leitung von Prof. Dr. G. Ertl angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Ertl, schulde ich besonderen Dank für die Anregung zu dem aktuellen Thema. Er hat mich mit stetem Interesse und vielen Rat-schlägen großzügig betreut.

Die Herren H.Conrad und E.E.Latta haben für mich Röntgen-Photoemissionsspektren aufgenommen. Herr Dr. K.Wiedemann hat die Elektronenbeugung am Nickeloxid durchgeführt. Alle Werkstätten beider Institute haben mir teils komplizierte Apparaturteile hergestellt, namentlich Herr J. Schmunkamp hat Teile der APS - Elektronik entwickelt und gebaut. Ihnen allen gilt mein aufrichtiger Dank.

Wertvolle Ratschläge bei der Diskussion der Ergebnisse verdanke ich der gesamten Arbeitsgruppe.

Inhaltsverzeichnis

<u>1. Einleitung</u>	1
<u>2. Untersuchungsmethoden</u>	3
<u>2.1. Röntgenaufttrittspotential - Spektroskopie (APS)</u>	3
2.1.1. Allgemeines	3
2.1.2. Meßprinzip	5
2.1.3. Die erzeugte Röntgenstrahlung	7
2.1.4. Nachweis der Röntgenstrahlung	9
2.1.4.1. Primärstrahlstrom	10
2.1.4.2. Photokathodenmaterial	11
2.1.4.3. Unterdrückung des Photogleichstrom- anteils	12
2.1.4.4. Einfluß des Restgasdruckes	14
2.1.4.5. Justierung der Probe und Fehlerab- schätzung	14
2.1.5. Mechanismus des APS - Prozesses	15
2.1.6. Analyse experimenteller Daten	22
2.1.6.1. Signalintensität und chemische Analyse	22
2.1.6.2. Bindungsenergie von Rumpfniveaus	24
2.1.6.3. Bandstruktur	26
<u>2.2. Auger - Elektronen - Spektroskopie (AES)</u>	28
2.2.1. Meßprinzip und Informationsgehalt	28
2.2.2. Konzentrationsbestimmung	31

2.3. Röntgen - Photoelektronen - Spektroskopie (XPS) 34

3. Versuchsaufbau 36

3.1. Beschreibung der Meßapparaturen 36

3.1.1. Apparatur 1 36

3.1.1.1. UHV - Pumpstand 36

3.1.1.2. Manipulator und Probenhalterung 38

3.1.1.3. Das APS - Spektrometer 41

3.1.1.4. APS - Elektronik 43

3.1.2. Apparatur 2 45

3.1.3. Apparatur 3 46

3.1.4. Selbstgebauter Miniatur - 4-Gitter - Augeranalysator 47

4. Durchführung, Ergebnisse und Diskussion einzelner Meßreihen 51

4.1. Reine 3d - Metalle 51

4.1.1. Nickel, Eisen 51

4.1.1.1. Vorbehandlung der Proben und Meßer- gebnisse 51

4.1.1.1.1. Nickel 51

4.1.1.1.2. Eisen 56

4.1.1.2. Diskussion 61

4.1.1.2.1. Nickel 62

4.1.1.2.2. Eisen 67

4.1.2. Temperaturabhängigkeit des $L_{2,3}$ - APS - Spektrums von Nickel 74

4.1.2.1. Experimentelles	74
4.1.2.2. Meßergebnisse	76
4.1.2.3. Vergleich mit anderen Meßergebnissen	80
4.1.3. Kupfer (einschließlich Oxydation)	83
<u>4.2. Oxydation von Nickel und Eisen</u>	85
4.2.1. Oxydation von Nickel	85
4.2.1.1. Experimentelle Durchführung	85
4.2.1.2. Meßergebnisse	86
4.2.1.3. Diskussion	95
4.2.2. Oxydation von Eisen	103
4.2.2.1. Experimentelles und Meßergebnisse	103
4.2.2.2. Diskussion	110
<u>4.3. Nickellegierungen</u>	115
4.3.1. Reine Eisen - Nickel - Legierungen	115
4.3.1.1. Experimentelle Angaben	115
4.3.1.2. Meßergebnisse	116
4.3.1.2.1. Oberflächenzusammensetzung	116
4.3.1.2.2. APS - Meßergebnisse	123
4.3.1.3. Diskussion	131
4.3.2. Oxydation der Eisen - Nickel - Legierungen	143
4.3.2.1. Vorbemerkungen und Experimentelles	143
4.3.2.1. Meßergebnisse	146
4.3.2.3. Diskussion	154
4.3.3. Reine Kupfer - Nickel - Legierungen	160
4.3.3.1. Experimentelles und Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung	160

4.3.3.2. APS - Meßergebnisse	164
4.3.3.3. Diskussion	169
4.3.4. Reine Palladium - Nickel - Legierungen	179
4.3.4.1. Experimentelles	180
4.3.4.2. Meßergebnisse	182
4.3.4.2.1. Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung	182
4.3.4.2.2. Aufnahme von Sputterprofilen und thermische Konzentrationsverschiebungen	186
4.3.4.2.3. APS - Meßergebnisse	192
4.3.5. Oxydation der Palladium - Nickel - Legierungen	196
4.3.5.1. Experimentelles	196
4.3.5.2. Meßergebnisse	196
4.3.5.3. Kurze Diskussion	202
<u>5. Zusammenfassung</u>	204
<u>6. Literaturverzeichnis</u>	210

1. Einleitung

1970 beschrieben Park et al. (Lit. 1) eine Methode, die mit relativ geringem apparativem Aufwand Untersuchungen von elektronischen Eigenschaften von Festkörpern ermöglicht: Die Röntgen - Auftrittspotential - Spektroskopie (SXAPS; im Folgenden kurz APS). Die damit erhältlichen Informationen beziehen sich insbesondere auf die Bindungsenergien von Elektronen in Rumpf - Niveaus und auf die Energieverteilung unbesetzter Zustände oberhalb des Fermi - Niveaus. Das Prinzip dieser Technik besteht darin, daß eine Probe mit Primärelektronen variabler Energie E_p (i.a. < 1000 eV) bombardiert wird und die Intensität der dabei emittierten Röntgenstrahlung dispersionslos als Funktion von E_p registriert wird. Erreicht E_p einen Wert, der zur Anregung eines gebundenen Elektrons in einen unbesetzten Zustand ausreicht, so tritt zum Untergrund der Bremsstrahlung eine geringe zusätzliche, durch charakteristische Röntgenstrahlung verursachte Emission.

Elektronen mit Energien < 1000 eV besitzen in Festkörpern eine mittlere freie Weglänge von weniger als $10 - 20$ Å (Lit. 2 - 6), so daß die APS - Methode lediglich die äußersten Atomlagen der Festkörper - Probe erfaßt. Obwohl für eine chemische Analyse der Oberfläche andere Verfahren empfindlicher sind, ist es dennoch erforderlich, Messungen mit der APS - Methode unter Ultrahochvakuum - Bedingungen an hinsichtlich ihrer Oberflächenzusammensetzung genau definierten Proben durchzuführen. Zu diesem Zweck erfolgte in der vorliegenden Arbeit eine Kombination mit der Auger - Elektronenspektroskopie, in einzelnen Fällen wurden zusätzliche Informationen mit Hilfe der Röntgen - Photoelek-

tronenspektroskopie gewonnen.

Das primäre Ziel der Arbeit bestand in der Erforschung elektronischer Eigenschaften von Nickel, Eisen, Kupfer-Nickel -, Eisen-Nickel - und Palladium-Nickel - Legierungen sowie deren Veränderung durch Oxydation mit Hilfe der APS - Methode. Daneben werden außerdem grundsätzliche Möglichkeiten und Probleme dieser Technik deutlich gemacht werden.

2. Untersuchungsmethoden

2.1. Röntgen - Auftrittspotential - Spektroskopie (APS)

2.1.1. Allgemeines

Das Meßprinzip der Röntgen - Auftrittspotential - Spektroskopie entspricht dem Franck - Hertz - Versuch: Wird eine Metalloberfläche mit monoenergetischen Elektronen beschossen, deren Energie sukzessive z.B. von 10 - 1000 eV gesteigert wird, dann emittiert der Festkörper u.a. weiche Röntgenstrahlung. Solange die Primärenergie kleiner ist als die Bindungsenergie jedes Rumpfniveaus der getroffenen Atome, wird reine Bremsstrahlung emittiert. Ihre typische Frequenzverteilung wird durch Abb. 4.1a und b veranschaulicht. Die hochenergetische Grenzfrequenz ist durch die Energie der Primärelektronen bestimmt: $E_p = h \cdot \nu_g$. Wird die Anregungsenergie gleich der Bindungsenergie eines Atomniveaus, erleidet ein Teil der Elektronen Ionisationsverluste, indem sie gebundene Rumpfelektronen anregen. Angeregte und anregende Elektronen nehmen nach erfolgter Ionisation Endzustände im Leitungsband oberhalb der Fermi - Kante ein. Das angeregte Atom kehrt in den Grundzustand zurück, indem ein Elektron aus einem höheren besetzten Niveau in das Loch im Rumpfniveau "fällt". Dadurch wird erneut ein unbesetzter Zustand erzeugt, der nun seinerseits aus einem noch höheren Niveau aufgefüllt werden kann usw. Als Folge kommt es zur Emission einer Kaskade charakteristischer Röntgenquanten, die sich der Intensität an der kurzwelligen Grenze überlagert (Abb. 4.1c). Mit weiter steigender Primärenergie gelangen neue Rumpfniveaus in den Ionisationsbereich und führen jeweils wiederum zu sprunghaften Erhöhungen der kurzwelligen Röntgenintensität (Abb. 4.1d).

Auch wenn man die Röntgenintensität dispersionslos als Funktion der Primärenergie E_p mißt, ergeben sich bei den

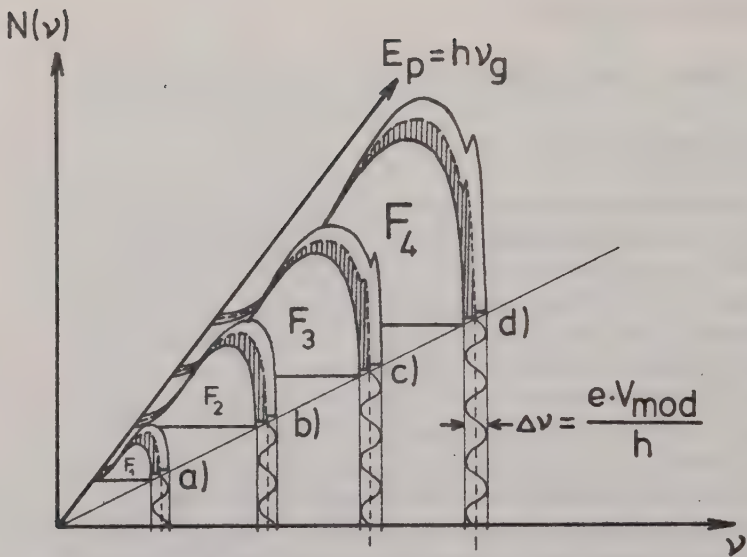


Abb.4.1 Frequenzverteilung der emittierten Röntgenstrahlung (schematisiert)

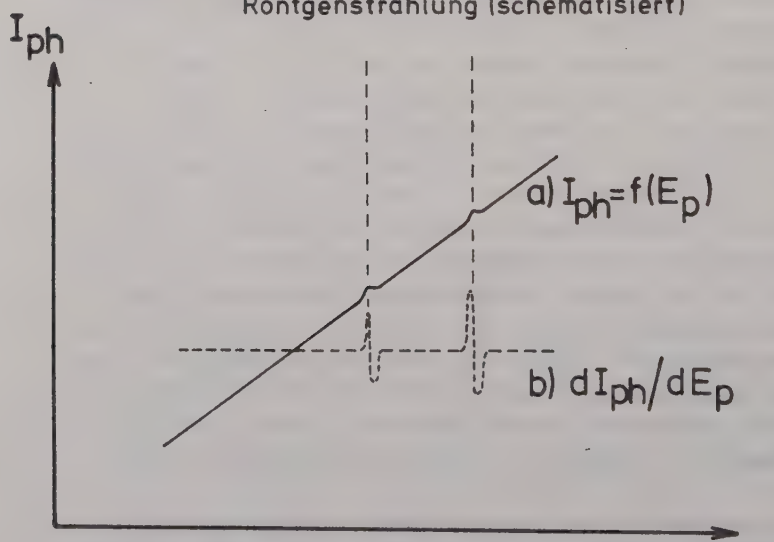


Abb.4.2 a) Gemessener Photostrom als Funktion der Anregungsenergie E_p
b) Differenzierte Kurve

Ionisationsenergien kleine aber sprunghafte Intensitäts-erhöhungen. In den Zwischenbereichen steigt die integrale Intensität nahezu linear an, d.h. der Zuwachs der Flächen F_i in Abb. 4.1 erfolgt vor einer Ionisationsschwelle (durch zunehmende Bremsstrahlungsintensität) linear (Abb. 4.2 Kurve a). Durch Differentiation läßt sich der (zumindest oberhalb $E_p \approx 200$ eV) lineare Untergrund eliminieren, und die vorher winzigen Ionisationsschwellen treten als deutliche "Peaks" hervor. Energetische Lage, Intensität und allgemeine Form dieser Peaks beinhalten die gesuchte Information bezüglich der Bindungsenergien von Rumpfniveaus, der unbesetzten Bandstruktur oberhalb des Fermi - Niveaus sowie eventueller sonstiger charakteristischer Energieverluste, die die Primärelektronen erleiden. - Auf eine detaillierte Beschreibung des APS - Prozesses kommt der Abschnitt 2.1.5. zurück.

2.1.2. APS - Meßprinzip

Das APS - Meßprinzip wird durch Abb. 6.1 veranschaulicht. Die jeweilige Probe P befindet sich in der Ultrahochvakuum (UHV) - Kammer in einer Entfernung von 5 - 10 mm vor dem APS - Spektrometer S, einem abgeflachten Zylinder aus V2A - Blech, der an der Stirnfläche durch ein Gitter G abgeschlossen ist. Spektrometergehäuse und Gitter liegen auf Erdpotential. Zentrisch vor dem Gitter befindet sich die Glühkathode F als Primärelektronenquelle. Die Kathodenversorgung E ist mit 22 V positiv gegen das Gitter vorgespannt, um den Eintritt von Primärelektronen in den Spektrometerraum zu verhindern. Die Hochspannung (0 - 1000 V) für die Probe wird linear verändert und mit Hilfe des hochspannungssicheren Transformators T und dem Frequenzgenerator FG mit einer Wechselspannung von $V_{mod} = 1 - 2 V_{pp}$ moduliert. Die modulierte Hochspannung beschleunigt die Primärelektronen auf die Probe. Der Primärstrahlstrom wird am batteriebetriebenen Vielfachmeßgerät I_p abgelesen.

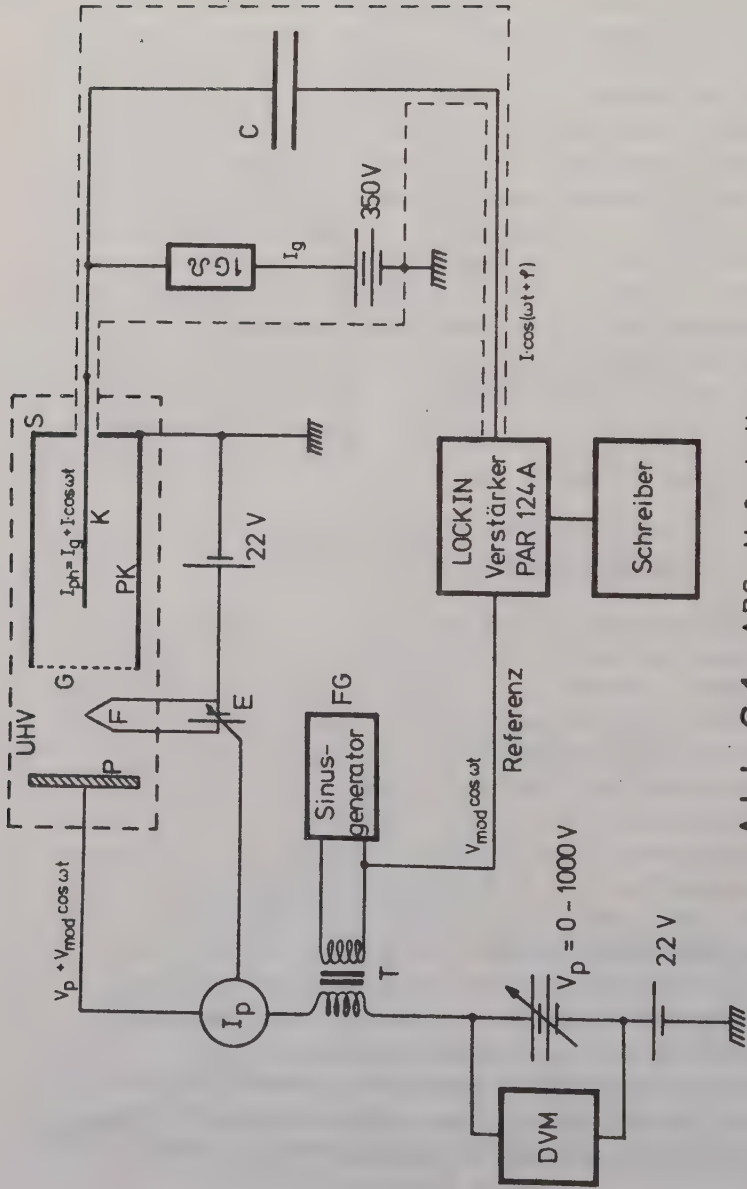


Abb. 6.1 APS - Meßschaltung

Die von der Probe emittierten Röntgenquanten passieren das Gitter G und lösen ihrerseits von der Innenseite des Spektrometers, der V2A - Photokathode PK, Photoelektronen aus, die am Kollektor K als Photostrom gesammelt werden. Bei allen Messungen lag der Kollektor auf +350 V. Als Folge der Modulation der Beschleunigungsspannung schwankt die kurzwellige Grenze des gemessenen Röntgenlichtes im Takt und mit der Amplitude der Modulationsspannung (Abb. 4.1). Dies bewirkt einen Photowechselstromanteil, der dem vorwiegenden Photogleichstromanteil (ausgelöst durch die längerwellige Röntgenstrahlung, deren jeweilige Energie $< E_p - eV_{\text{mod}}$ ist) überlagert ist. Während der Photogleichstromanteil über den $1G\Omega$ - Präzisionswiderstand nach Erde abfließt, gelangt der Wechselstromanteil über die Kapazität C zum Eingang des Lock In - Verstärkers. Dieser mißt phasen- und frequenzempfindlich die Intensität des Photowechselstroms. Er erhält dazu vom Frequenzgenerator das Referenzsignal. Wird der Lock In - Verstärker mit dieser Grundfrequenz betrieben, so liefert er an seinem Ausgang unmittelbar die 1. Ableitung des Photostroms als Funktion der Primärspannung in Form eines Gleichspannungssignals. Zur Registration diente wegen des zeitproportionalen Anstiegs der Primärelektronenenergie i.a. ein Xt - Schreiber. In Ausnahmefällen wurde die Hochspannung über einen Spannungsteiler geführt und auf den X - Eingang eines XY - Schreibers gegeben.

2.1.3. Die erzeugte Röntgenstrahlung

Die von der Glühkathode F (Abb. 6.1) erzeugten Elektronen erfahren, nachdem sie die Kathode einmal thermisch verlassen haben, bis zur Probenoberfläche den Energiegewinn $E = e \cdot V_p$, mit V_p = Spannung zwischen Glühkathode und Probe. Beim Eindringen in den Festkörper verlieren sie diese Energie wieder (weniger als 1% der Primärelektronen wird an den Atomen und Ionenrümpfen elastisch reflektiert) und

regen den Festkörper u.a. zur Emission von Photonen und Sekundärelektronen an. Durch kontinuierlichen Energieverlust werden Bremsstrahlung und wahre Sekundärelektronen erzeugt. Beim Erreichen von Schwellenergien für die Ionisation innerer Elektronenniveaus öffnen sich zusätzliche "inelastische Kanäle" (Lit.7), in die die Primärelektronen Energie abgeben können. Die Rückkehr in den Grundzustand ist mit der Emission von Auger - Elektronen und charakteristischen Röntgenquanten verbunden. Wir beschränken uns hier auf die emittierten Röntgenquanten.

Eine mit Elektronen beschossene Festkörperoberfläche emittiert grundsätzlich Bremsstrahlung. Für den Zusammenhang zwischen integralem Bremsstrahlungsfluß N_{γ}^B , Primärelektronenenergie E_p und Primärstrahlstrom I_p gilt:

$$N_{\gamma}^B = \sigma_B \cdot I_p \quad (\text{Gl. 8.1})$$

mit der Fluoreszenzausbeute $\sigma_B = a \cdot Z \cdot E_p \cdot (E_p + 16,32)$, a = Konstante, Z = Kernladungszahl (Lit. 8). Bei konstantem Primärstrahlstrom zeigt es sich, daß die erste Ableitung von N_{γ}^B linear mit der Anregungsspannung variiert, d.h.:

$$\frac{d N_{\gamma}^B}{d E_p} = 2 \cdot I_p \cdot a \cdot Z \cdot E_p + \text{const.} \quad (\text{Gl. 8.2})$$

Die räumliche Verteilung der die Probenoberfläche verlassenden Bremsstrahlung zeigt ausgeprägte $\sin^2 \Theta$ - Abhängigkeit, Θ = Austrittswinkel (Lit.9).

Der Fluß der charakteristischen Röntgenemission N_{γ}^C unmittelbar am Schwellpotential hängt wiederum linear vom Primärstrahlstrom ab (vergl. auch S. 10):

$$N_{\gamma}^C = \sigma_C \cdot I_p \quad (\text{Gl. 8.3})$$

wobei σ_C = Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung charakteristischer Quanten. Das Experiment zeigt, daß bei den Schwellenergien eine Intensitäts *e r h ö h u n g* stattfindet, die auftretende Intensität an charakteristischer Strahlung also eine eventuelle Minderausbeute an Bremsstrahlung überkompensiert. Park und Houston geben eine ausführliche Abschätzung zu diesem Problem (Lit. 7).

Für die räumliche Verteilung der charakteristischen Röntgenstrahlung muß eine einfache Cosinus - Verteilung angenommen werden (Lit. 10). Vergl. auch S. 15.

2.1.4. Nachweis der Röntgenstrahlung

Die Aufgabe des Spektrometers ist es, den Fluß an erfaßten Röntgenquanten $N_\gamma = N_\gamma^B + N_\gamma^C$ möglichst proportional in einen Fluß von Photoelektronen N_{ph} zu konvertieren:

$$N_{ph} = \eta \cdot N_\gamma \quad (Gl. 9.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor η repräsentiert die Quantenausbeute des Photokathodenmaterials und bestimmt die Empfindlichkeit des Spektrometers. Statistische Schwankungen aller drei Größen verursachen Rauschen.

Bei einem Primärelektronenstrom von 1 mA und einer einfachen V2A - Photokathode beträgt der gesamte Photostrom I_{ph} etwa 10^{-9} Ampere. Weniger als 1% davon entfällt auf den Wechselstromanteil, also nur $10^{-11} - 10^{-12}$ Ampere. Es liegt daher der sehr ungünstige Fall vor, daß im Bereich eines charakteristischen Schwellpotentials der weitaus überwiegende Teil der Röntgenstrahlung, nämlich die gesamte Strahlung mit $h\nu < E_p - eV_{mod}$, nur Photogleichstrom produziert und damit nicht zur Information, jedoch hauptsächlich zum Rauschen ("shot noise") beiträgt. Während dieses Rauschen

mit $I_{ph}^{1/2}$ variiert, ist das Signal proportional zu I_{ph} . Eine Verbesserung des Signal - Rausch - Verhältnisses S/N wird danach nur durch eine Steigerung von I_{ph} bewirkt (Lit. 11, 12). Dies kann durch eine Erhöhung des Primärstrahlstroms I_p und/oder durch eine Steigerung der Quantenausbeute η (Gl. 9.1) erreicht werden. Die weitaus sinnvollste Möglichkeit zur Verbesserung von S/N besteht jedoch in der vollkommenen oder wenigstens teilweisen Unterdrückung des immensen Photogleichstromanteils.

Weitere Rauschquellen sind der $1G\Omega$ - Widerstand und Restgasationen, die in den Spektrometerraum gelangen.

2.1.4.1. Primärstrahlstrom

Die Steigerung des Primärstrahlstroms ist begrenzt. Zusammen mit der Strahlungswärme durch die Glühkathode führt die Anodenverlustleistung zu einer Aufheizung der Probenoberfläche. Die Anwendung eines Primärstrahlstroms von mehreren Milliampere, wie sie nicht selten in der Literatur genannt worden ist (Lit. z.B. 13, 14, 15), ist ohne besondere Vorkehrungen zur Kühlung der Probe sinnlos. Bei Vorversuchen zu den vorliegenden Messungen wurde z.B. bei $I_p \approx 5$ mA im Bereich von $E_p = 800 - 1000$ eV selektives Abdampfen von Kupfer aus CuNi - Legierungsproben festgestellt (Probentemperatur $800 - 900^\circ\text{C}!$).

In der vorliegenden Arbeit wurden nur die Untersuchungen der CuNi - Legierungen (Abschnitt 4.3) und der Temperaturabhängigkeit des $Ni(L_3)$ - Signals (Abschnitt 4.1.2) mit Strahlströmen von 1 mA durchgeführt. Alle übrigen APS - Spektren wurden mit einem Primärstrom von nur $600 \mu\text{A}$ angeregt. In all diesen Fällen hatten die Probenbleche eine Fläche von $\sim 1 \text{ cm}^2$. Die APS - Primärstromdichte von $0,6 \text{ mA/cm}^2$ ist damit kleiner als die zur Anregung der

Auger - Spektren angewandten (vergl. S. 32).

Während an den CuNi - Legierungen (Probenfläche $\sim 0,5 \text{ cm}^2$) noch Temperaturen von $300 - 350^\circ\text{C}$ auftraten, wurden alle übrigen Proben nicht heißer als $100 - 150^\circ\text{C}$.

2.1.4.2. Photokathodenmaterial

Die ersten APS - Messungen haben Park, Houston und Schreiner unter Verwendung eines Photomultipliers ausgeführt (Lit. 1, 16, 17). Dieser brauchte jedoch nur mit sehr geringem Verstärkungsfaktor betrieben zu werden, so daß schließlich allein die V2A - Wandung der UHV - Kammer als Photokathode ausreichte (Lit. 18). Als weitere einfache Materialien für die Photokathode sind Titan (Lit. 11), Nickel (Lit. 19) und Gold (APS - und adsorptionsinaktiv!) (Lit. 20) verwendet worden. Der Vorteil einer einfachen Metall - Photokathode besteht darin, daß sie unbedenklich der normalen Atmosphäre ausgesetzt werden kann, ohne schädliche Veränderungen zu erfahren. Nachteilig ist ihre geringe Quantenausbeute von $0,1 - 0,01$ im Bereich weicher Röntgenstrahlung (Lit. 1).

Auf mögliche Artefakte in den APS - Spektren, die vom Photokathodenmaterial verursacht sein können, macht Tracy aufmerksam (Lit. 11). Wenn nämlich die modulierte (!) kurzwellige Grenze der Bremsstrahlung entsprechend Abb. 4.1 in den Bereich einer starken Absorptionskante des Photokathodenmaterials gelangt, wird dadurch das entsprechende Rumpfniveau synchron zur Modulation ionisiert. Bei Rückkehr in den Grundzustand kann so die Photokathode bei der charakteristischen Absorptionsenergie einen zusätzlichen Wechselstrom an Sekundärelektronen liefern.

In der vorliegenden Arbeit ist mit einer einfachen V2A -

Photokathode gearbeitet worden. Vor Vermessung der Nickel - Legierungen, insbesondere der FeNi - Legierungen, wurde untersucht, ob bereits seitens der Photokathode Nickel - bzw. Eisensignale entsprechend dem oben beschriebenen Effekt simuliert werden. Bei Verwendung einer Palladium - Probe konnte im Bereich der $Ni(L_3)$ - Absorptionskante keinerlei Andeutung eines Artefakts festgestellt werden. Andererseits zeichnete sich bei Verwendung einer Nickelprobe bei 705 eV tatsächlich ein schwaches $Fe(L_3)$ - Signal ab. Seine Intensität betrug allerdings nur 1% von der eines wahren $Fe(L_3)$ - Signals einer reinen Eisenprobe. Ein fehlerhafter Einfluß seitens des Photokathodenmaterials ist damit für die vorliegenden Messungen ausgeschlossen - mit einer möglichen Ausnahme: Durch die zahlreichen, kräftigen Oxydationsversuche war schließlich das Spektrometer in Mitleidenschaft gezogen, d.h. die V2A - Photokathode war sichtbar angelaufen. Der auf Seite 192 beschriebene schwache APS - Peak im Bereich des $Pd(M_3)$ - Niveaus (530 eV) kann trotzdem nicht zweifelsfrei als Palladiumsignal gedeutet werden. Ebenso kann es sich um einen Sauerstoffartefakt (~ 532 eV) von der anoxydierten Photokathode handeln.

Zur Steigerung der Meßempfindlichkeit sind von Tracy(Lit. 11) Materialien für die Photokathode mit höherer Quantenausbeute im Röntgenbereich wie CsJ oder LiF vorgeschlagen worden. Anderson, Hammarquist und Nyberg (Lit. 12) erreichen schließlich unter Verwendung eines Halbleiterdetektors mit Oberflächenschicht Quantenausbeuten von $\eta = 10 - 100$.

2.1.4.3. Unterdrückung des Photogleichstromanteils

Der Photo g l e i c h stromanteil, hervorgerufen durch den überwiegenden Bremsstrahlungsuntergrund, stellte die Haupt-rauschquelle dar. Zu seiner Unterdrückung sind in der Literatur verschiedene Möglichkeiten diskutiert worden.

- a.) Für die Energieverteilung von durch charakteristische Nickel - Strahlung ausgelösten Photoelektronen fand Tracy (Lit. 11), daß die weitaus meisten Photoelektronen langsame "wahre Sekundärelektronen" mit Energien unter 10 eV sind und daß nur weniger als 1% höhere Energien besitzt. Photoelektronen mit Energien entsprechend der charakteristischen Nickelstrahlung waren gar nicht nachweisbar. Damit entfällt die Möglichkeit, den Bremsuntergrund nach Konvertierung in Photoelektronen zu eliminieren, z.B. indem man den Kollektor (Abb. 6.1) mit einem zylindrischen Gitter umgibt, und durch Anlegen eines Gegenfeldes den gesamten niederenergetischen Gleichstromanteil abfängt.
- b.) Aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Verteilung der emittierten Brems- und charakteristischen Röntgenstrahlung sollten kleine Erfassungswinkel den Ausschluß des Bremskontinuums begünstigen (Lit. 10). Bei Vorversuchen zu den vorliegenden Messungen konnte dieser Effekt mit dem in Abschnitt 2.1.5. beschriebenen APS - Spektrometer drastisch beobachtet werden.
- c.) Die wirkungsvollste Methode zur Eliminierung des Bremsuntergrundes ist von Braun, Chamberlain und Solomon (Lit. 21, 22) angewendet worden. Bei Vermessung des $M_{4,5}$ - Spektrums von Samarium (1108 bzw. 1080 eV) ersetzten sie das Gitter G (Abb. 6.1) durch eine Aluminiumfolie von $6,3\mu$ Dicke. Aluminium hat für Strahlung von ~ 500 eV bis 1500 eV ein ausgeprägtes Absorptionsminimum, so daß gerade die niederenergetische Bremsstrahlung zurückgehalten wird. Gleichzeitig verhindert die Al - Folie kapazitive Kopplung zwischen dem modulierten Probenpotential und dem Kollektor. Durch Verwendung dieses Filters erreichten die Autoren eine Verbesserung des Signal - Rausch - Verhältnisses um den Faktor 1000. Je nach Energieintervall ist allerdings die Auswahl eines Filters mit geeignetem Durchlässigkeitsbereich erforderlich.

Zusätzlich zum Halbleiterdetektor mit Oberflächenschicht wenden auch Anderson, Hammarquist und Nyberg (Lit. 12) eine Al - Filterfolie an und erreichen trotz eines Primärstromes von nur $150 \mu\text{A}$ ausgezeichnete Meßempfindlichkeit.

2.1.4.4. Einfluß des Restgasdruckes

Bei Restgasdrucken $> 10^{-7}$ Torr trat merkliche Verschlechterung des Signal - Rausch - Verhältnisses ein. Grund hierfür sind positive Restgasionen, die im Feld zwischen Glühkathode und Probe durch Stoßionisation entstehen können, und für die das Gitter mit seiner negativen Vorspannung keine Sperre darstellt. Auf gleiche Weise können auch Gasionen im Feld zwischen der Photokathode und dem Kollektor gebildet werden. Sie stellen in ihrer Gesamtheit einen störenden Gegenstrom dar. Sämtliche vorgelegten APS - Spektren wurden daher bei einem Restgasdruck von $< 5 \times 10^{-9}$ Torr (bei den oxydierten Proben in Ausnahmefällen bei $< 2 \times 10^{-8}$ Torr) aufgenommen.

In der Literatur sind verschiedene APS - Spektrometer beschrieben worden, die auch Messungen bei höheren Drucken erlauben. Sie messen nicht den Photostrom, der den stark positiv vorgespannten Kollektor erreicht, sondern den Strom, der die Photokathode verläßt. Dadurch liegt der Detektorstromkreis nahezu auf Erdpotential. (Lit. 11, 23, 24)

2.1.4.5. Justierung der Probe und Fehlerabschätzung

Im Einklang mit Abschnitt 2.1.3. wurde eine deutliche Winkelabhängigkeit der Signalintensität beobachtet. Ursprünglich war der Versuch unternommen worden, durch den

Bau eines APS - Spektrometers, das die Röntgenstrahlung im gesamten Halbraum vor der Probe erfaßte, geometrische Fehljustierung generell auszuschließen. Tatsächlich wurde dadurch das Signal - Rausch - Verhältnis jedoch vermutlich als Folge höheren Bremsstrahlungsanteils erheblich schlechter. Bei allen Messungen mit dem Spektrometer von Abschnitt 3.1.1.3. war somit eine Optimierung der geometrischen Justierung der Probe vor dem Spektrometer erforderlich. Dazu wurde zunächst ein Übersichtsspektrum aufgenommen und dann bei konstanter, dem Signalmaximum entsprechender Energie mit Hilfe des Präzisionsmanipulators der Einfallswinkel auf maximale Signalintensität einjustiert.

Um zu einer fundierten Fehlerabschätzung für die APS - Signalthöhe zu gelangen, wurde der Einfluß geometrischer Fehljustierung systematisch untersucht. In zwei vollkommen unabhängigen Versuchsreihen mit den Proben PdNi 1090 und reinem Nickel wurde die Signalthöhe als Funktion vom Abstand x zwischen Glühkathode und Probe und vom Einfallswinkel Θ zwischen Spektrometerachse und Probennormale gemessen. Die Abhängigkeiten sind in Abb. 16.1 und 16.2 dargestellt. Bezogen auf die schließlich optimierte Signalthöhe der jeweiligen Probe folgt aus den ermittelten Gradienten, daß sich die Peakhöhe um 8,5% pro mm Abstand und um 6,2% pro Grad ändert. Mit Hilfe der Präzisionseinteilungen am Manipulator konnte der Winkel i.a. auf $0,2^\circ$ und der Probenabstand auf 0,5 mm genau eingehalten werden. Für die Ungenauigkeit der APS - Peakhöhen resultiert daraus ein Wert von $\sim 5\%$. Zusätzlich ist bei der Berechnung von Fehlerbalken in Diagrammen dieser Arbeit die halbe Höhe des Rauschens in Rechnung gestellt.

2.1.5. Mechanismus des APS - Prozesses

Abb. 17.1 zeigt ein Energieschema aller am APS - Anregungsprozeß beteiligten Niveaus. Durch Zufuhr thermischer Ener-

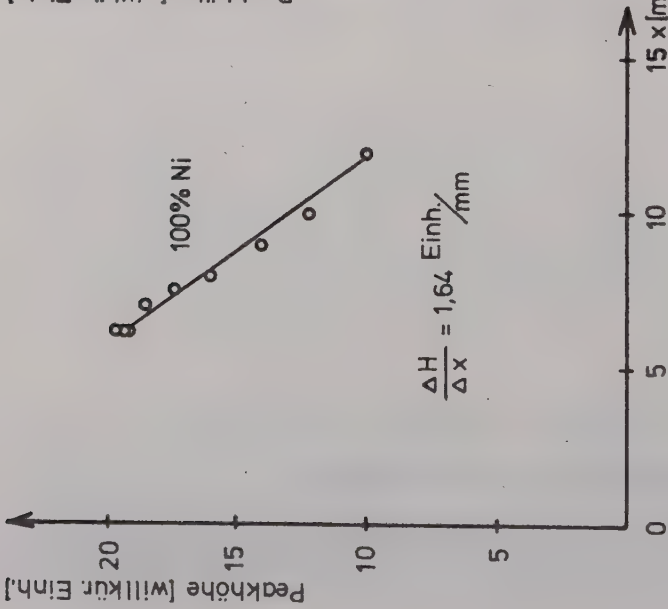


Abb. 16.1

APS-Peakhöhe als Funktion vom Probenabstand x

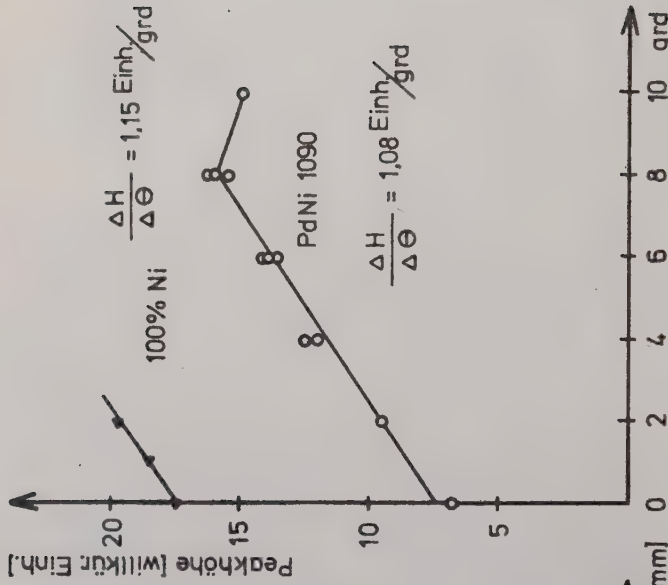


Abb. 16.2

APS-Peakhöhe als Funktion vom Einfallswinkel Θ (grad-Nullpunkt beliebig)

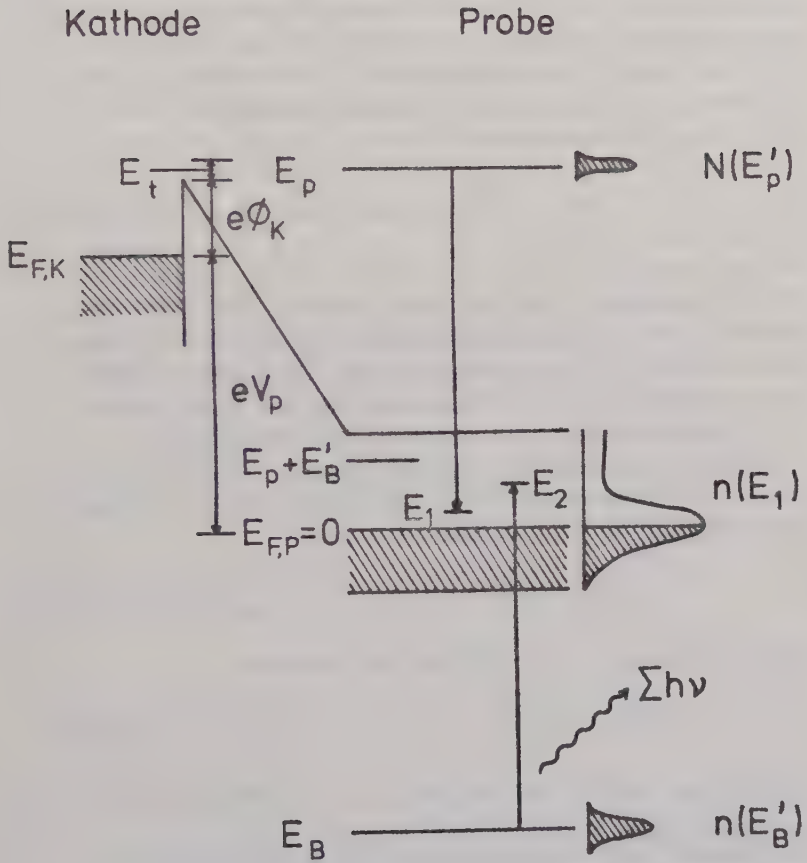


Abb.17.1 APS - Anregungsmechanismus

gie muß zunächst die Elektronenaustrittsarbeit des Glühkathodenmaterials $e\phi_K$ aufgebracht werden. Die freien Primärelektronen besitzen darüberhinaus eine gewisse thermische Zusatzenergie $E_t = k \cdot T$. Wenn zwischen Glühkathode und Probe eine Spannung V_p anliegt, das Fermi - Niveau der Probe $E_{F,p}$ als Energie - Nullpunkt gewählt wird und die Primärelektronen als monoenergetisch angenommen werden, dann besitzen sie die Energie

$$E_p = e V_p + e \phi_K + E_t/2 \quad [\text{eV}] \quad (\text{Gl. 18.1})$$

die sie durch inelastische Streuprozesse im Probenmaterial wieder verlieren. Bei hinreichend großem E_p kann z.B. ein Rumpfelektron mit der Bindungsenergie E_B auf einen freien Zustand oberhalb $E_{F,p}$ angeregt werden. Nach der Energieabgabe muß das Primärelektron selbst einen Energieendzustand im unbesetzten Leitungsband einnehmen. Für eine fest vorgegebene Primärenergie von $E_p > -E_B$ ($E_B < 0$!) sind für primäres und angeregtes Elektron sämtliche Paare von Endzuständen E_1, E_2 möglich, für die gilt:

$$0 \leq E_1, E_2 \leq E_p + E_B \leq W, \quad (\text{Gl. 18.2})$$

wobei gleichzeitig der Energieerhaltungssatz:

$$E_p - E_1 = E_2 - E_B \quad (\text{Gl. 18.3})$$

erfüllt sein muß. W ist die Breite des unbesetzten Bandes.

Die oberhalb des Schwellpotentials $E_p = -E_B$ emittierte charakteristische Röntgenintensität ist proportional der Funktion $P(E_p)$, mit der Löcher im Rumpfniveau E_B eines Atoms erzeugt werden. $P(E_p)$ wird beeinflusst durch

- a.) die Übergangswahrscheinlichkeit $p(E_p \rightarrow E_1)$, mit der ein Primärelektron den Energiebetrag $E_p - E_1$ abgibt,

- b.) die Übergangswahrscheinlichkeit $p(E_B \rightarrow E_2)$,
mit der ein gebundenes Elektron den Energiebetrag $E_2 - E_B$ aufnimmt,
- c.) die Zahl unbesetzter Zustände sowohl bei E_1
als auch bei E_2 , gegeben durch die Zustandsdichten $n(E_1)$ und $n(E_2)$ pro Atom,
- d.) die Zahl n_B anregbarer Elektronen bei E_B und
- e.) die Zahl an Primärelektronen bei E_p , also
den Primärstrahlstrom I_p .

Das Rumpfniveau kann dabei tatsächlich nicht als scharfe δ - Funktion angenommen werden. Theoretische Arbeiten ergeben z.B. für die Breite des L_3 - Niveaus in Nickel oder Eisen eine Breite von 0,4 eV (Lit. 25). Bei Hüfner et al. (Lit. 26) ist für das $Ni(L_3)$ - Niveau sogar eine Breite von 0,8 eV angeführt. Die Anzahl anregbarer Elektronen besitzt somit eine Energieverteilung $n(E_B')$. E_B (s. Abb. 17.1) ist die Energie des Maximums dieser Verteilung und wird üblicherweise als die Bindungsenergie des Rumpfniveaus schlechthin bezeichnet. (Beachte S. 24 und S. 35)

Nach Dev und Brinkman (Lit. 27) und Tracy (Lit. 11) hat dann $P(E_p)$ die allgemeine Form:

$$\begin{aligned}
 P(E_p) \approx I_p \int_{E_B' = -E_p}^0 n(E_B') dE_B' \int_{E_1 = 0}^{E_p + E_B'} p_1(E_p \rightarrow E_1) p_2(E_B' \rightarrow E_2) \times \\
 \times n(E_1) n(E_2) \delta(E_1 + E_2 - E_p - E_B') dE_1
 \end{aligned}
 \tag{Gl. 19.1}$$

Hierbei sind monoenergetische Primärelektronen vorausgesetzt. Die δ - Funktion stellt Energieerhaltung entsprechend Gleichung 18.3 sicher.

In der Praxis weisen auch die Primärelektronen eine Energieunschärfe $N(E_p')$ auf, die sowohl von der Temperatur als auch von dem Spannungsabfall längs des emittierenden Kathodenstückes abhängt. Schließlich kann sich $N(E_p')$ noch beim Eindringen der Primärelektronen in den Festkörper bis zum Anregungsort verändern.

Für den einfachsten Fall monoenergetischer Elektronen bei E_p und E_B , sowie energieunabhängiger Übergangswahrscheinlichkeiten p_1 und p_2 im Energieintervall einer Anregungsschwelle und unter Berücksichtigung der Gleichung 18.3 reduziert sich Gleichung 19.1 zu:

$$P(E_p) \approx I_p \cdot n_B \int_0^{E_p + E_B} n(E_1) n(E_p + E_B - E_1) dE_1 \quad (\text{Gl. 20.1})$$

Inwieweit die mit der Wahrscheinlichkeit $P(E_p)$ oberhalb der Schwellenenergie erzeugten Löcher im Rumpfniveau tatsächlich zu einer Erhöhung der Röntgenemission I_E beitragen, hängt von der Fluoreszenzausbeute $\sigma_C(E_B)$ ab:

$$I_E \approx \sigma_C(E_B) \cdot \nu \cdot P(E_p), \quad (\text{Gl. 20.2})$$

wobei schließlich noch ν die Zahl (Konzentration) der angeregten Atome angibt.

Die charakteristische Zusatzintensität hängt also im wesentlichen von der Fluoreszenzausbeute $\sigma_C(E_B)$ des angeregten Rumpfniveaus und dem Faltungsintegral über die Energieverteilung der unbesetzten Zustände oberhalb $E_{F,p}$ ab. In Legierungen spielt auch die Konzentration ν eine unmittelbare Rolle.

Unter der Annahme, daß

$$\sigma_C(E_B) \cdot \nu \cdot n_B \cdot I_p = \sigma_C(E_B) \cdot N_B \cdot I_p = \text{const} \quad (\text{Gl. 21.1})$$

wird mit einem APS - Spektrum als 1. Ableitung

$$\frac{dI_E}{dE_p} = \text{const} \cdot n(0) n(E_p + E_B) + \text{const} \int_0^{E_p + E_B} dE_1 n(E_1) \frac{d}{dE_1} n(E_p + E_B - E_1) \quad (\text{Gl. 21.2})$$

gemessen (Lit. 28). Mit $E_p = -E_B$ folgt hieraus:

$$H = \left(\frac{dI_E}{dE_p} \right)_{E_p = -E_B} = \text{const} \cdot n^2(E_F = 0) \quad (\text{Gl. 21.3})$$

Nach dem zugrundeliegenden Modell ist somit der Anstieg der Schwellintensität, m.a.W. die Höhe H des APS- Peaks proportional zum Quadrat der Zustandsdichte pro Atom am Fermi - Niveau (Lit. 28, 29).

Für Legierungen schreibt man Gl. 21.3 besser in der Form:

$$H = \frac{dI_E}{dE_p} = \text{const}' \cdot \nu \cdot n^2(E_F = 0) \quad (\text{Gl. 21.4})$$

oder

$$N(E_F) = \nu \cdot n(E_F) \approx \sqrt{\nu \cdot H} \quad (\text{Gl. 21.5})$$

Auf S. 8 ist bereits gezeigt worden, daß der Bremsuntergrund zwischen den Schwellenergien (oberhalb ~ 200 eV) linear mit E_p variiert und somit nach Differentiation nur einen konstanten Beitrag leistet.

2.1.6. Analyse experimenteller Daten

2.1.6.1. Signalintensität und chemische Analyse

Nach Gl. 20.2 sind ausgeprägte Signalintensitäten nur dann zu erwarten, wenn sowohl die Fluoreszenzausbeute als auch der Wert der freien Zustandsdichte oberhalb des Fermi - Niveaus hinreichend groß ist.

Die Fluoreszenzausbeute eines bestimmten angeregten Rumpfniveaus steigt sowohl mit dessen Bindungsenergie als auch mit der Kernladungszahl des angeregten Atoms an (z.B. Lit. 30). Gerade im Energiebereich $E_B < 1000$ eV ist die Fluoreszenzausbeute sehr viel kleiner als Eins (Lit. 30, 31). Hier findet bevorzugt Auger - Emission statt, so daß in Analogie zu SXAPS auch die dispersionslose Messung der Gesamt - Auger - Elektronenemission als Funktion der Anregungsenergie (Auger - Elektronen - Auftrittspotential - Spektroskopie = AEAPS) vorgeschlagen worden ist (Lit. 32, 33). Allerdings verhält sich hier der Untergrund nicht so einfach wie bei SXAPS.

Für ein spezielles Niveau kann die Fluoreszenzausbeute durch sog. strahlungslose Coster - Kronig - Übergänge zusätzlich herabgesetzt sein. Hierbei werden z.B. Löcher im 2s - Niveau von Nickel besonders bevorzugt durch Elektronen aus dem 2p - Niveau unter Emission von Elektronen aus dem Valenzband aufgefüllt und dadurch in Löcher in den 2p - Niveaus konvertiert (Lit. 34). Als Folge davon sinkt die Fluoreszenzausbeute des 2s - Niveaus. Gleichzeitig vermindert sich die Lebensdauer der Löcher im 2s - Niveau, wodurch die energetische Unschärfe des 2s - Niveaus zunimmt (s. auch S. 63) (Lit. 35).

Die Bedingung hinreichender unbesetzter Zustände unmittelbar oberhalb des Fermi - Niveaus ist i.a. bei den Über-

gangsmetallen erfüllt. Intensive APS - Spektren der vollständigen Reihe der 3d - Übergangsmetalle sind von Park und Houston (Lit. 35) veröffentlicht worden, während sinn gemäß vom Kupfer mit kompletter 3d¹⁰ - Konfiguration nur eine sehr schwache Intensitätsstufe erhalten werden konnte (s.S. 84 und Lit. 11, 36). Intensive APS - Peaks sind z.B. von Kanski (Lit. 37) auch an Samarium gemessen worden. Die ursprüngliche Vermutung, daß als Folge fehlender unbesetzter Zustände am Fermi - Niveau Halbleiter und Isolatoren nicht APS - aktiv sein sollten (Lit. 11) konnte jedoch widerlegt werden. Z.B. sowohl von Nickeloxid (Lit. 38) als auch von Silizium (Lit. 39) sind scharfe APS - Signale erhalten worden, wenn im letzten Fall auch unter Verwendung einer erhöhten Modulationsspannung und Registrierung der 2. Ableitung (Lit. s. auch 40).

Wenngleich die Fluoreszenzausbeute σ_C und die unbesetzte Zustandsdichte $N(E_1 \geq E_F)$ die Intensität eines APS - Signals im Einzelfall auch entscheidend beeinflussen können, scheint APS als qualitative Nachweismethode trotzdem keinen prinzipiellen Einschränkungen zu unterliegen (Lit. 39). Eine vollständige Aufstellung aller Elemente, die frei oder gebunden bisher mit APS identifiziert werden konnten, findet sich in Lit. 7. Besonders der für Oberflächenuntersuchungen so wichtige Nachweis von Verunreinigungen wie Kohlenstoff und Sauerstoff ist mit APS möglich (Lit. 41, 42, 43, 44, 17, 10), während andererseits vom Schwefel kaum überzeugende Signale erhalten werden konnten (Lit. 45, 14). Bei einem Vergleich der qualitativen Nachweisempfindlichkeiten von APS und AES (Lit. 45, 14) schneidet APS i.a. jedoch schlecht ab, und wegen des starken Einflusses der kombinierten Zustandsdichte des Leitungsbandes auf die Signalintensität scheidet APS als quantitative Analysenmethode praktisch vollkommen aus. Die weitaus wichtigere Bedeutung von APS liegt in der Ermittlung von Bindungsenergien von Rumpfniveaus und unbesetzter Bandstrukturen, sowie deren Variation durch chemische Reaktion oder Legierung.

2.1.6.2. Bindungsenergie von Rumpfniveaus

Da Rumpfniveaus in Festkörpern aus verschiedenen Gründen Breiten von bis zu mehreren Elektronenvolt haben können, versteht man unter ihrer Bindungsenergie i.a. die Energiedifferenz zwischen dem Maximum ihrer Energieverteilung und dem Fermi - Niveau. Aus praktischen Gründen ermittelt man bei APS - Spektren jedoch das Auftrittspotential (AP), wie es sich entsprechend Abb. 25.2 durch lineare Extrapolation der niederenergetischen Peakflanke bis zur Grundlinie ergibt. Das Auftrittspotential ist damit mit der *M i n - d e s t -* oder *S c h w e l l e n e r g i e* korreliert, die erforderlich ist, ein Elektron des betreffenden Niveaus auf den ersten unbesetzten Zustand oberhalb des Fermi - Niveaus anzuregen. Beim Vergleich von Bindungsenergien, die mit verschiedenen Methoden ermittelt wurden, ist diese Tatsache sorgfältig zu beachten (Lit. 46, 42). Die energetische Lage des APS - Peakmaximums (Abb. 25.2) hat keine unmittelbare physikalische Bedeutung. Die hochenergetische Flanke des APS - Peaks wird stark durch die unbesetzte Bandstruktur geprägt (Lit. 46).

Das Auftrittspotential errechnet sich entsprechend Gleichung 18.1 zu:

$$E_{AP} = E_p = e V_p + e \phi_K + E_t/2 .$$

Für die verwendete Wolfram - Glühkathode ist $\phi_K = 4,5$ eV (Lit. 47). $E_t/2$ macht einige Zehntel Elektronenvolt aus, was jedoch bei allen Angaben in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wurde. Für Energiedifferenzen sind die Korrekturglieder $e \phi_K$ und $E_t/2$ ohnehin entbehrlich, solange sie konstant bleiben. Selbst bei den durchgeführten Oxydationsversuchen kann dies angenommen werden, da bei der hohen Temperatur der Wolframkathode eine Änderung deren Austrittsarbeit als Folge von adsorbiertem Sauerstoff nicht

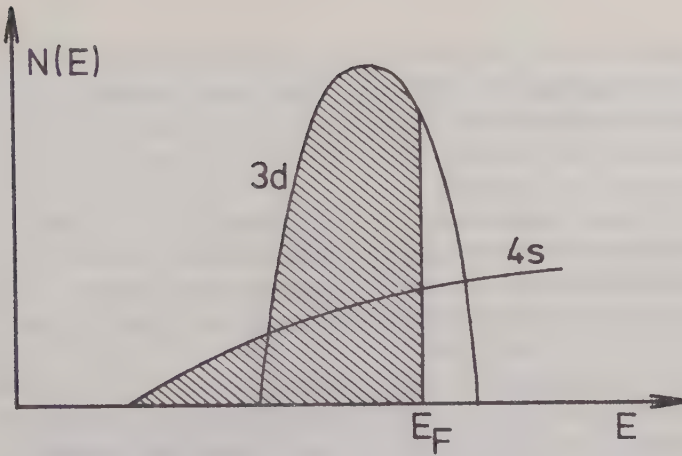


Abb. 25.1 Einfaches Valenzband - Strukturmodell für 3d-Übergangsmetalle

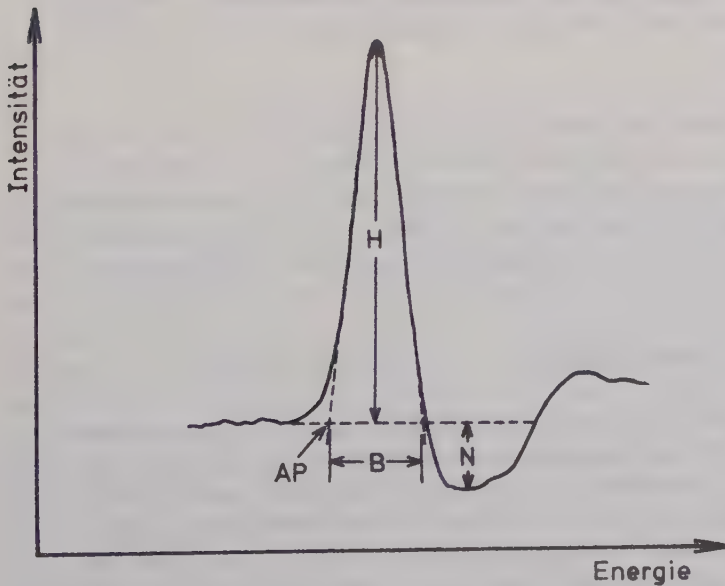


Abb. 25.2 Definition von Auftrittspotential (AP), Breite (B), positiver Höhe (H) und Negativausschlag (N) eines APS - Peaks

zu erwarten ist. (Die Austrittsarbeit des Probenmaterials geht in die Messungen nicht mit ein. Der experimentelle Beweis hierfür kann mit der Kontinuum - Isochromat - Methode erbracht werden (Lit. 48).)

Unter der Breite eines gemessenen APS - Peaks wird in dieser Arbeit die Energiedifferenz zwischen den Schnittpunkten der Grundlinie mit den linear extrapolierten (hoch- und niederenergetischen) Peakflanken verstanden (Abb. 25.2).

Die obigen Aussagen gelten nur im Rahmen des auf Seite 17 zugrundegelegten einfachen Modells, wonach unmittelbar am Fermi - Niveau eine hohe freie Zustandsdichte zur Verfügung steht. Mit den vorliegenden Messungen am reinen ferromagnetischen Eisen konnte gezeigt werden, daß hier die unbesetzte Bandstruktur bereits die niederenergetische Peakflanke beeinflußt und dadurch das extrapolierte Auftrittspotential um 1 eV größer ist als die wahre Schwellenergie.

Die Reproduzierbarkeit der Auftrittspotentiale war bei den vorliegenden Messungen teilweise besser als 0,1 eV. Ihre Gleichsetzung mit Schwellenergien mit einer absoluten Genauigkeit von 0,2 eV (Lit. 7) kann angesichts der Befunde am Eisen (s.S. 61) jedoch nicht verallgemeinert werden.

2.1.6.3. Bandstruktur

Durch die Beteiligung des Rumpfniveaus am APS - Anregungsprozeß erhält man mit dieser Methode im Gegensatz zu direkten (Valenzband-) Emissions - (UPS, XPS) oder Absorptionsmethoden (u.a. Kontinuum - Isochromatmethode (Lit. 49)) Aussagen über die Bandstruktur am Ort individueller Atome, d.h. über die lokale Bandstruktur. ($\nu \cdot n(E_F) = N(E_F)$ entsprechend Gleichung 21.5 stellt nur eine Summierung von Lokaleffekten und keine Mittelung dar!)

Der Einfluß der unbesetzten Bandstruktur oberhalb des Fermi - Niveaus auf die Form des APS - Signals ist bei weitem nicht voll geklärt. Aufgrund des Anregungsmodells von Seite 17 sollten APS - Spektren Information i.a. nur über die "kombinierte" oder "Zweielektronen" - Zustandsdichte $N_2(E) = N(E_1) \cdot N(E_p + E_B - E_1)$ liefern. Eine Entfaltung ist nur auf der Basis angenommener Bandstrukturen $N(E_1)$ iterativ möglich. Aus dem Vergleich von APS - Signalen mit Absorptions-Spektren weicher Röntgenstrahlung von Al, Mg und Be ziehen Nilsson und Kanski (Lit. 28) jedoch den Schluß, daß hier die APS - Spektren wie die entsprechenden Röntgenabsorptionsdaten die einfache Bandstruktur widerspiegeln. Ähnliches soll vom Samarium gelten (Lit. 37). Gleichung 21.5 gilt streng auch nur für den Fall, daß sich das Maximum der unbesetzten Zustandsdichte unmittelbar am Fermi - Niveau befindet. Allgemeiner scheint die Höhe des APS - Signals mit der maximalen Zustandsdichte oberhalb des Fermi - Niveaus korreliert zu sein (vergleiche Eisen S.67):

$$H = f(\nu, n_{\max}(E_1 \geq E_F)) \quad (Gl.27 .1)$$

Als Folge der mäßigen Auflösung von APS - Spektren gibt die Breite eines APS - Peaks (Definition s.S.26) entgegen dem einfachsten Modell nicht unmittelbar die Breite des unbesetzten Bandes wieder. Die tatsächliche Energieunschärfe der Primärelektronen ($eV_{\text{mod}} + E_t$), die Breite des Rumpfniveaus, die durch Lebensdauer- (Lit. 35) und Korrelationseffekte (Lit. 50) erheblich verstärkt sein kann, sowie schließlich in manchen Fällen die Bandstruktur selbst (s. Abb. 73.1) führen zu einer starken Verbreiterung des APS - Signals. Feinheiten in der Bandstruktur kommen nicht zum Ausdruck (Lit. 51).

Schließlich können Mehrelektronenprozesse, wie sie nach Langreth (Lit. 52) und Laramore (Lit. 53) beim APS - Anre-

gungsprozeß sehr wahrscheinlich und bei der Diskussion von gemessenen Nichtmetallspektren erwogen worden sind (Lit. 17, 54, 10, 41, 55), APS - Spektren vollkommen verzerren.

Trotz der aufgezählten Einschränkungen bezüglich der Ermittlung von Bindungsenergien und unbesetzten Bandstrukturen können APS - Spektren jedoch in Verbindung mit anderen Meßmethoden und theoretischen Arbeiten wertvolle Information hierzu liefern. Gute Beispiele hierfür sind die vorliegenden Resultate über die CuNi - Legierungen (Lit. 29) sowie das reine und oxydierte Eisen (Lit. 42), wo Änderungen von Zustandsdichten und Bindungsenergien als Folge von Legierungsbildung bzw. Oberflächenreaktion verfolgt werden konnten.

2.2. Auger - Elektronen - Spektroskopie (AES)

Die Reinheit der untersuchten Probenoberflächen sowie deren quantitative Zusammensetzung wurde mittels Auger - Elektronen - Spektroskopie (AES) bestimmt. AES hat sich als Methode zur qualitativen chemischen Oberflächenanalyse durchgesetzt. Es existiert eine umfangreiche Einführungsliteratur (Lit. z.B. 56, 4, 57, 58), so daß hier nur kurz auf die wesentlichen Gesichtspunkte eingegangen zu werden braucht.

2.2.1. Meßprinzip und Informationsgehalt

Primärelektronen treffen i.a. unter einem flachen Winkel (15°) mit konstanter Energie E_p von wenigen Kiloelektronenvolt auf eine geerdete Probe und können dort Atomniveaus ionisieren, sofern deren Bindungsenergie kleiner ist als E_p . Das e i n f a c h ionisierte Atom kehrt in Konkurrenz zur Röntgenemission unter Aussendung von Auger - Elektro-

nen in den Grundzustand zurück. Entsprechend Abb. 30.2 wird hierzu das Loch im Rumpfniveau durch ein Elektron aus einem höheren Niveau aufgefüllt. Die freiwerdende Energie dient dazu, ein anderes Elektron anzuregen. Beide Übergänge laufen gekoppelt als Zweielektronenprozeß ab. Spezielle Auswahlregeln gelten nicht. Für den dargestellten $L_{2,3}VV$ - Übergang muß die Energieerhaltung

$$-E = E_{2,3} - E_{V_1} - E_{V_2} \quad (\text{Gl. 29.1})$$

gelten ($E_{2,3}, E_{V_1}, E_{V_2} < 0$!). Wenn $E > \phi_A$, hat das emittierte Elektron über dem Analysator die kinetische Energie

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}} &= E - e \cdot \phi_A \\ &= -E_{2,3} + E_{V_1} + E_{V_2} - e \cdot \phi_A \end{aligned} \quad (\text{Gl. 29.2})$$

($e \phi_A$ ist die Elektronenaustrittsarbeit des Gittermaterials.) Der Analysator selektiert die Sekundärelektronen nach E_{kin} . Im Falle des verwendeten 4 - Gitter - Gegenfeldanalysators (RFA) liegen das 1. und 4. Gitter auf Erdpotential. An den beiden mittleren Gittern liegt ein Bremspotential, das mit einer Wechselspannung von ~ 1 kHz und einigen Volt moduliert ist. Die Gesamtheit aller Sekundärelektronen, deren kinetische Energie größer als das Bremspotential ist, erreicht den Kollektor (K) und wird mit Hilfe von Lock - In - Technik registriert. Bei Messung mit der Grundfrequenz erhält man die Energieverteilung $N(E_{\text{kin}}) = dI/dV_r$ der Sekundärelektronen. Bei Registrierung der ersten Oberfrequenz erhält man die 1. Ableitung $dN(E_{\text{kin}})/dE_{\text{kin}} = d^2I/dV_r^2$. Aus der Kombination bekannter Bindungsenergien der beteiligten Niveaus ergeben sich nach Gl. 29.2 (als Funktion des Probenmaterials) mögliche kinetische Energien, bei denen erhöhte Sekundärelektronenemission stattfinden kann. Diese charakteristischen Zusatzemissionen sind dem breiten Kon-

4-Gitter-Gegen-
feldanalysator (RFA)

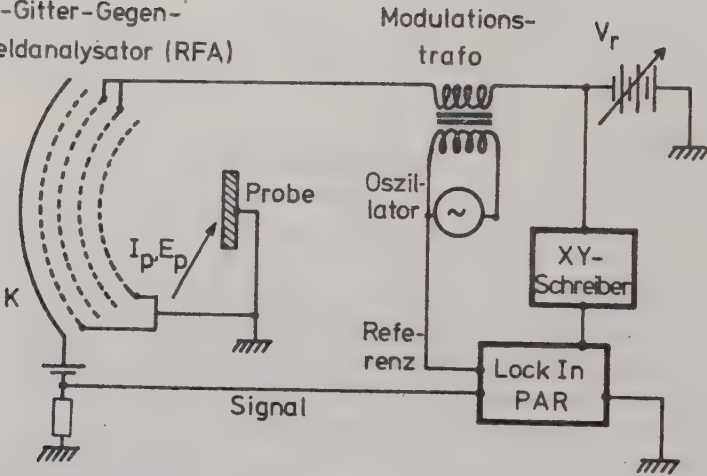


Abb.30.1 AES - Meßschaltung

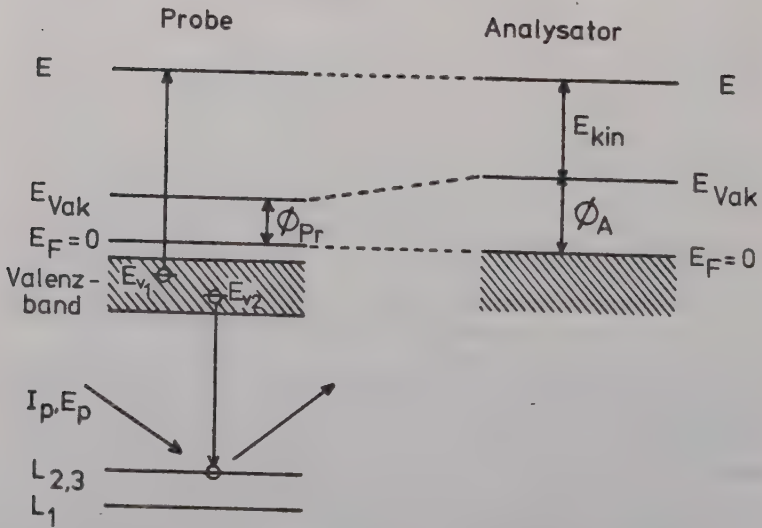


Abb.30.2 AES - Anregungsmechanismus

tinuum an "wahren Sekundärelektronen" überlagert und erscheinen in der Ableitung als ausgeprägte Peaks.

An dem Auger - Prozeß sind Elektronen dreier Niveaus beteiligt und es hinterbleibt ein d o p p e l t ionisiertes Atom. Die Auger - Signale sind relativ breit und ihre Energie ergibt sich nicht einfach aus Niveauschemata neutraler Atome. I.a. charakterisiert man Auger - Peaks durch die Energie ihres hochenergetischen Minimums und die Angabe des zugrundeliegenden Niveau - Triplets. (S. z.B. Abb. 52.2) Charakteristische Energien E_{kin} sind für die meisten Elemente tabelliert und erlauben so eine qualitative chemische Analyse (Lit. 59, 56, 60).

Darüberhinaus ist eine quantitative Bestimmung möglich. Die Intensität unter einem dI/dV_r - Peak ist der Konzentration der beitragenden Atome proportional; nach Taylor (Lit. 61) soll sie auch proportional zur Höhe (Spitze - Spitze) des korrespondierenden d^2I / dV_r^2 - Peaks sein. Letzteres gilt nach Meyer und Vrakking (Lit. 62) nur dann streng, wenn die Modulationsspannung kleiner als $2 V_{pp}$ ist. Auf dieser Grundlage wurden in der vorliegenden Arbeit die Oberflächenkonzentrationen der Legierungsproben ermittelt. (S.u.) Unter Ausnutzung der unterschiedlichen Fluchttiefe von Elektronen verschiedener Energie aus Festkörpern lassen sich insbesondere auch in Verbindung mit Argonionen - Bombardement (Lit. 63) Konzentrationsgradienten in den obersten Atomlagen z.B. von Legierungen untersuchen.

Vereinzelte sind auch Versuche unternommen worden, chemische Verschiebungen (z.B. Lit. 64) und Bandstrukturen (Lit. 65, 66) aus Auger - Spektren abzuleiten.

2.2.2. Konzentrationsbestimmung

Die meisten vorliegenden Auger - Elektronen - Spektren (d^2I / dV_r^2) wurden mit einer Modulationsspannung von

$< 2 V_{pp}$ aufgenommen (Ausnahmen: CuNi - Legierungen, Ni - und PdNi - Oxydation), so daß deren Peakhöhen der Konzentration proportional sind (Lit. 62). Zur Bestimmung der Legierungskonzentrationen wurde zwischen der Höhe eines charakteristischen Peaks (dessen Höhe eindeutig ausmeßbar war, und der mit Nachbarpeaks möglichst nicht überlappte) für die jeweilige reine Komponente (100 %) und 0 % linear interpoliert. Aus der unter identischen Bedingungen gemessenen Höhe des entsprechenden Peaks einer Legierung und der festgelegten Eichgeraden ergab sich dann der Gehalt an dieser Komponente. Hierbei ist vorausgesetzt, daß die für die Entstehung des Peaks entscheidenden Auger - Parameter in der Legierung dieselben sind wie im reinen Metall.

Den nach diesem Verfahren ermittelten Konzentrationen kann eine Genauigkeit von $\pm 5 \%$ zugetraut werden. Die Reproduzierbarkeit der Peakhöhen war i.a. viel besser. - Sofern nicht ausdrücklich anders vermerkt, erfolgen in dieser Arbeit sämtliche Konzentrationsangaben in Atom - Prozent (at - %).

Um Veränderungen der Probe möglichst gering zu halten, wurden die Auger - Spektren i.a. nur mit $20 \mu A$ Primärstrahlstrom angeregt und dafür mit empfindlichen Lock - In - Verstärkern (PAR 128, PAR 124 A/116) registriert. Bei Annahme eines Brennflecks von $1 - 2 \text{ mm}^2$, den der Primärelektronenstrahl auf der Probe erzeugte, beträgt die Stromdichte $1 - 2 \text{ mA} / \text{cm}^2$. Sie ist damit höher als bei APS. - Um über eventuelle laterale Inhomogenitäten in der Zusammensetzung zu mitteln, wurden bei den meisten Proben Eichspektren von mehreren Punkten der Oberfläche aufgenommen. Ein Einfluß von Oberflächenrauigkeit (frisch argonbeschossen oder getempert) konnte nicht festgestellt werden.

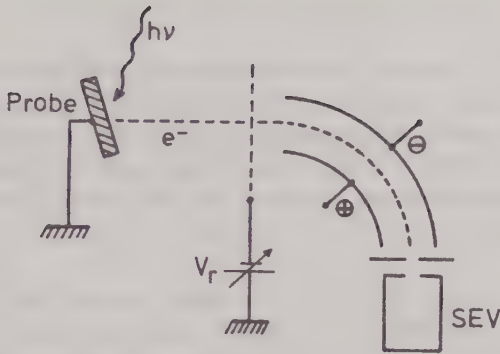


Abb.33.1 XPS - Meßanordnung

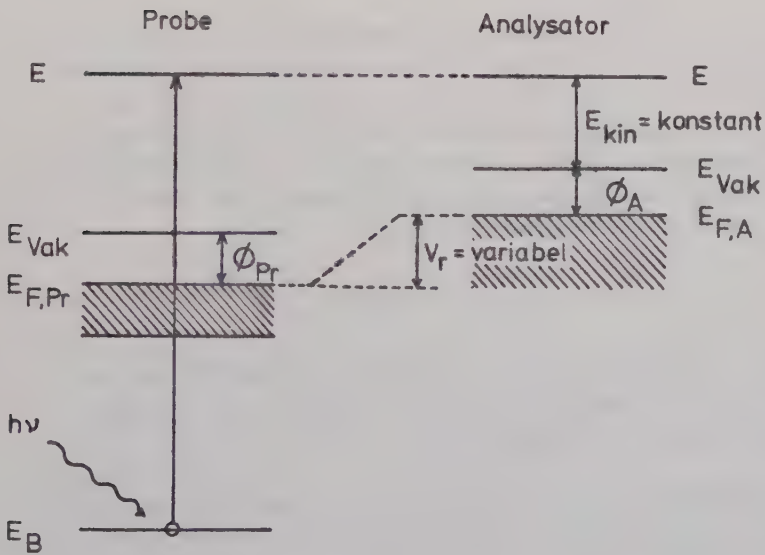


Abb.33.2 XPS - Anregungs- und Meßmechanismus

2.3. Röntgen - Photoelektronen - Spektroskopie (XPS)

Zur Interpretation der meisten vorliegenden Meßergebnisse wurden XPS - Daten aus der Literatur mit herangezogen. In einigen Fällen konnte ergänzend auf eigene XPS - Messungen zurückgegriffen werden. Anhand der Abbildungen 33.1 und 33.2 sollen die wichtigsten Aspekte dieser Methode erläutert werden (Lit. 4).

Die Probenoberfläche wird mit charakteristischer Röntgenstrahlung, hier der $\text{AlK}\alpha$ - (1486,6 eV) oder der $\text{MgK}\alpha$ - Linie (1253,6 eV), bestrahlt und emittiert Photoelektronen. Aus dem Termschema (Abb. 33.2) geht hervor, daß die emittierten Elektronen eine Energie von

$$E = h\nu + E_B \quad (\text{Gl. 33.1})$$

besitzen, wobei $E_B < 0$ die Bindungsenergie eines Elektrons bezüglich $E_F = 0$ ist. M.a.W. das Niveauschema des Festkörpers wird in erster Näherung um den Betrag $E_p = h\nu$ ins Kontinuum angehoben. Mit einer Kombination aus Gegenfeld- und elektrostatischem Kugelanalysator (Abb. 33.1) werden die Photoelektronen bezüglich ihrer kinetischen Energie über dem Analysator spektroskopiert:

$$E_{\text{kin,A}} = E - e\phi_A, \quad (\text{Gl. 33.2})$$

wobei $e\phi_A$ wiederum die Elektronenaustrittsarbeit des Analysators ist, während die Austrittsarbeit des Probenmaterials nicht mit eingeht.

Im Emissionsspektrum treten neben den eigentlichen Verlustpeaks mit der Energie $E = h\nu + E_B$ Auger - Peaks auf, deren Energie von E_p unabhängig ist.

Neben der qualitativen Analyse liefert XPS v.a. Bindungsenergien von Rumpfniveaus (Lit. 67). Zur Berechnung der Bindungsenergie wird i.a. (entgegen APS) von der Lage des Maximums des Emissionspeaks ausgegangen. Die Auflösung von XPS - Spektren beträgt bestenfalls ~ 1 eV (Breite der Anregungslinie) und ist mit der der vorliegenden APS - Spektren vergleichbar. Die Angabe von Absolutenergien ist jedoch nur mit einer Ungenauigkeit von $\pm 0,1$ eV behaftet.

3. Versuchsaufbau

3.1. Beschreibung der Meßapparaturen

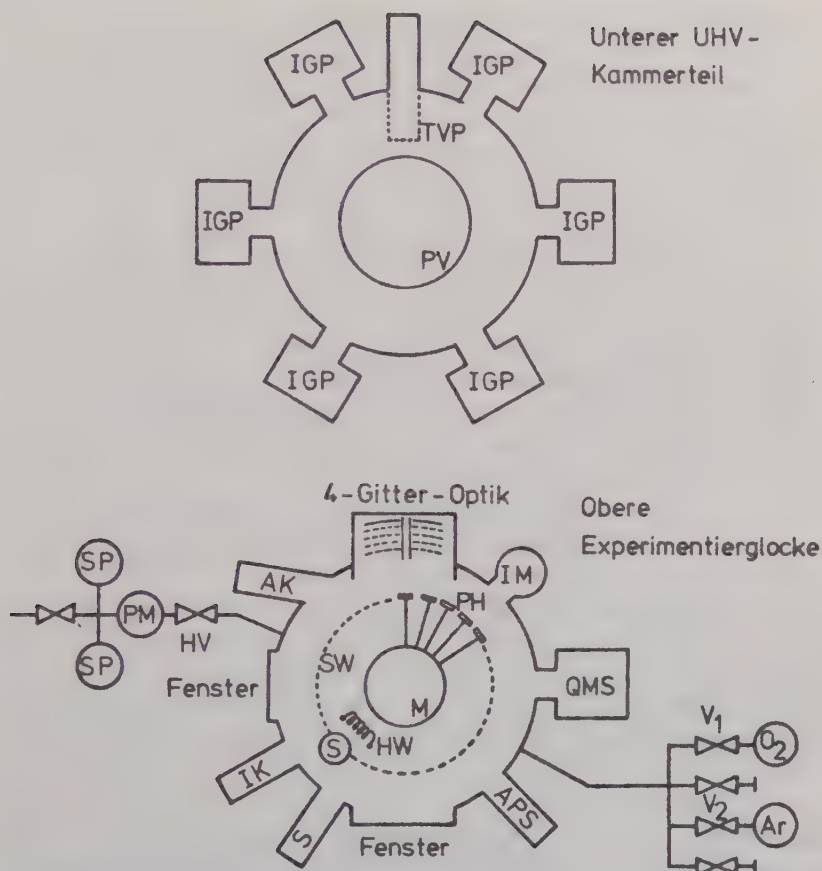
Die verschiedenen Meßreihen wurden mit zum Teil recht unterschiedlicher apparativer Ausstattung durchgeführt. Im Folgenden soll auf die wichtigsten Unterschiede kurz hingewiesen werden.

3.1.1. Apparatur 1

3.1.1.1. UHV - Pumpstand

Für die Untersuchungen an den reinen und oxydierten FeNi - Legierungen sowie an den reinen PdNi - Legierungen stand ein kompletter UHV - Pumpstand der Firma VARIAN (Typ 981/2002) zur Verfügung, der in Abb. 37.1 schematisch dargestellt ist.

Mit Hilfe der beiden parallel geschalteten, stickstoffgekühlten Sorptionspumpen (SP) wurde im Rezipienten zunächst Vorvakuum von $< 10^{-2}$ Torr erreicht. Der Druck konnte mit dem Pirani - Manometer (PM) vor dem Hauptventil (HV) gemessen werden. Nachdem der Vorvakuumdruck erreicht und das Hauptventil geschlossen war, konnte die 240 l - Ionengetterpumpe (IGP) gestartet werden. Bis zu einem Druck von $\sim 5 \times 10^{-7}$ Torr wurde zur Unterstützung gleichzeitig die Titanverdampferpumpe (TVP) bei 40 - 50 Amp betrieben. Der untere Teil der UHV - Kammer, der die Titandrähte der Sublimationspumpe (TVP) und die Pumpstützen der Ionengetterpumpe beherbergte konnte über ein Plattenventil (PV) von der eigentlichen Experimentierglocke abgesperrt werden. Dieser obere Teil des Rezipienten war in drei Ebenen mit seitlichen Stützen und Conflat - Flanschen versehen. In der unteren Ebene waren das Hauptventil mit Pirani - Manometer und Sorptionspumpen, ein Ionisationsmanometer (IM) zur Druckmessung bis 10^{-11} Torr und das Gaseinlaßsystem



IGP Ionengeretterpumpe	S Stromzuführungen
TVP Titanverdampferpumpe	HW Heizwendeln
PV Plattenventil	SW Schwenkkreis der Proben
SP Sorptionspumpen	M Manipulator
PM Pirani - Manometer	IM Ionisationsmanometer
HV Hauptventil	QMS Quadrupol - Massenspektrometer
AK Augerkanone	APS APS - Spektrometer
IK Argon - Ionenkanone	V _{1,2} Dosierventile
PH Probenhalterung	

Abb. 37.1 UHV - Pumpstand; schematische Darstellung in 2 Ebenen

angeflanscht. Die hochreinen Gase (Argon, Sauerstoff) konnten mit Hilfe saphirgedichteter Dosierventile (V_1 , V_2) aus Glasbehältern eingelassen werden. In der eigentlichen Experimentierebene lagen sich je zwei 10 - Zoll - und zwei 6 - Zoll - Conflatflansche gegenüber. Dazwischen befanden sich jeweils zwei 2 3/4 - Zoll - Flansche übereinander. Ein 6 - Zoll - und der vordere 10 - Zoll - Flansch waren mit flanschebenen Sichtfenstern verschlossen. Der hintere 10 - Zoll - Flansch nahm einen 4 - Gitter - Augeranalysator auf. Am zweiten 6 - Zoll - Flansch tauchte ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) in den Rezipienten, das jedoch nur selten zur Restgasanalyse benutzt wurde. An den zwischenliegenden 2 3/4 - Zoll - Flanschen waren eingebaut:

- (APS) APS - Spektrometer (vergl. S. 41)
- (IK) Argonionenkanone
- (S) Stromzuführungen zu den Heizwendeln (HW)
- (AK) Elektronenkanone (Auger) für streifenden Elektroneneinfall (s.S. 28)

Auf der Deckplatte der UHV - Kammer befand sich auf einem 6 - Zoll - Flansch der Präzisionsmanipulator (M). Ein zusätzlich exzentrisch eingeschweißter, senkrechter 2 3/4 - Stutzen enthielt weitere Stromzuführungen (S) zu den Heizwendeln (HW). Sämtliche Anflansungen waren kupfergedichtet.

Wenn die Apparatur im Ultrahochvakuum - Bereich für 12 Stunden bei 200 °C ausgeheizt und sämtliche Kathoden gründlich entgast worden waren, stellt sich nach weiteren 10 - 12 Stunden ein Basisdruck von $< 5 \times 10^{-10}$ Torr im Rezipienten ein.

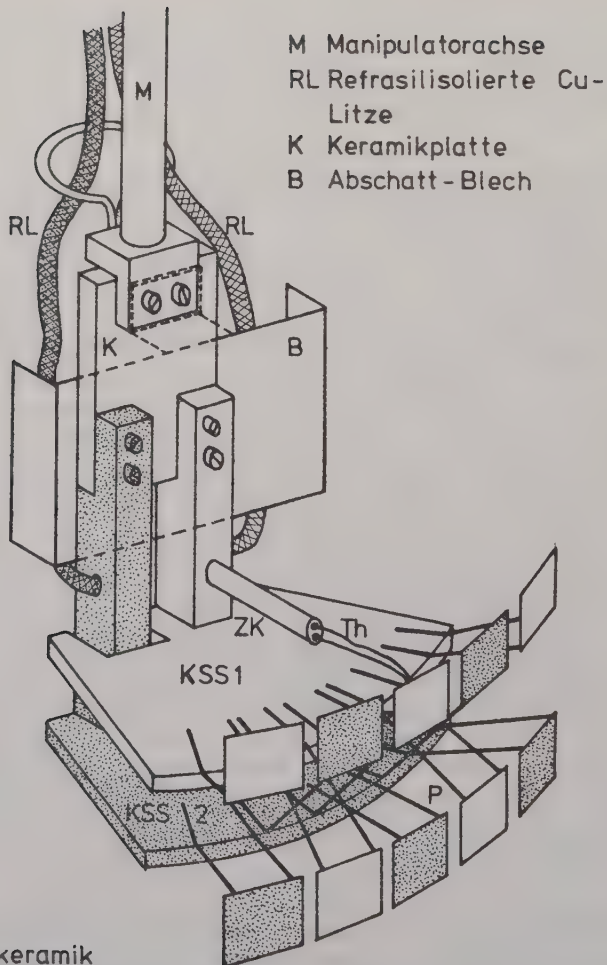
3.1.1.2. Manipulator und Probenhalterung

Für die Untersuchung der Legierungsreihen PdNi und FeNi war eine Probenhalterung konstruiert worden, die es erlaubte, sämtliche 10 Probenbleche der jeweiligen Legierungs-

reihe auf einmal ins Vakuum einzubauen. Dadurch wurden die Messungen nicht nur rationalisiert. Vielmehr standen auch jederzeit beide reinen Metalle als Referenzproben zur Verfügung, so daß in regelmäßigen Abständen die Reproduzierbarkeit der Messungen überprüft werden konnte.

Entsprechend Abb. 40.1 waren die 10 Proben in zwei Reihen übereinander angeordnet und über Molybdänsteher so an zwei Kreissektorscheiben (KSS 1 und KSS 2) aus V2A - Stahl angepunktet, daß alle Probenbleche streng senkrecht standen, einen gemeinsamen (gedachten) Zylindermantel ($\varnothing$ 2,5 Zoll) um die senkrechte Manipulatorachse tangierend. Der Präzisionsmanipulator gestattete Drehungen von über 360° . Jede Winkeleinstellung ließ sich auf $0,2^\circ$ reproduzieren. Die Manipulatorachse konnte mit zwei senkrecht zu einander arbeitenden Mikrometerschrauben bis zu $\pm 1/2$ Zoll in jeder Richtung versetzt werden. Der Trieb einer Mikrometerschraube lag in Richtung der Achse des APS - Spektrometers. Der Abstand der Probenoberfläche von der APS - Kathode konnte dadurch auf $\sim 0,5$ mm genau einjustiert werden (vergl. S. 15). Schließlich konnte die gesamte Probenanordnung durch den Manipulator um insgesamt 50 mm gehoben und gesenkt werden. Mit diesen Freiheitsgraden war es möglich, jede Probe in der Experimentierebene äußerst reproduzierbar an jeden Meß- oder Behandlungsort zu bringen. Die Heizwendeln für den rückwärtigen Elektronenbeschuß der Probenbleche ragten bis in den Schwenkkreis (SW in Abb. 37.1) der Proben hinein.

Wie aus Abb. 40.1 hervorgeht, waren die beiden V2A - Sektoren (KSS 1 und KSS 2) gegeneinander und gegen die UHV - Kammer mit einer Keramikplatte isoliert an der Manipulatorachse befestigt. Innerhalb jeder Reihe von fünf Proben waren die Bleche abwechselnd an dem unteren oder oberen V2A - Sektor angepunktet. Auf diese Weise konnten jeweils alle Nachbarproben der jeweils zu vermessenden Probe auf anderes



ZK Zweilochkeramik

Th Thermoelement

P Proben

KSS1,2 Kreissektorscheiben

(Punktierte Teile sind gegen nicht-punktierte isoliert.)

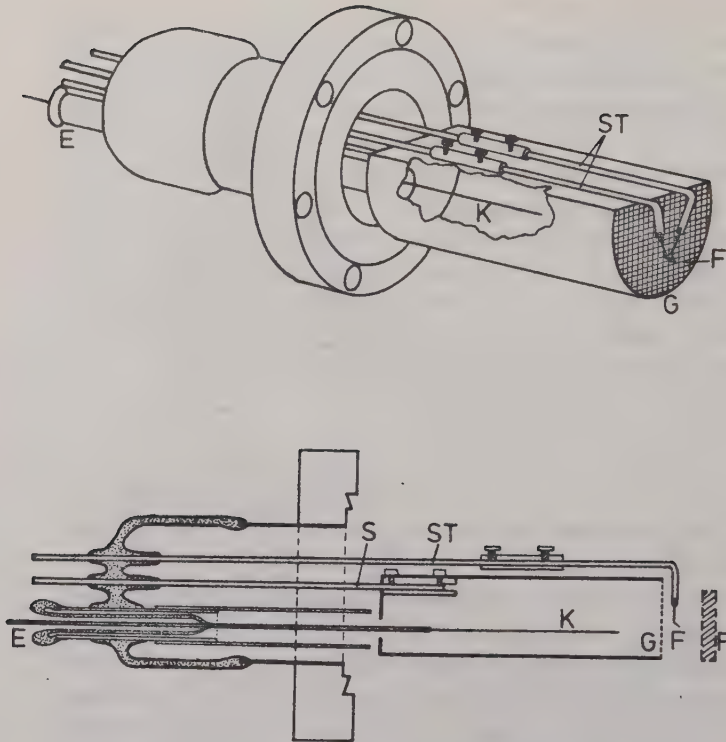
Abb.40.1 Probenhalterung

Potential gelegt werden als letztere. Beim Elektronenbombardement wurde so nur die ausgewählte Probe geheizt, und bei Anregung der APS - Spektren befand sich tatsächlich nur eine einzige Probe auf Meßpotential vor dem Spektrometer. Die elektrischen Verbindungen zwischen den beiden Probenhalterungen und den Stromdurchführungen am Manipulator wurden mit flexiblen Kupferlitzen hergestellt, die mit Refrasil (Quarzgewebes Schlauch) isoliert waren, und die die Bewegungen des Manipulators nicht behinderten. Ein großes V2A - Blech (B) war erforderlich, um die Keramikisolierung gegen eine Bedampfung mit Wolfram von den Heizwendeln (HW in Abb. 37.1) abzuschatten.

3.1.1.3. Das APS - Spektrometer

Sämtliche in dieser Arbeit vorgelegten APS - Messungen wurden mit einem Gerät des Typs durchgeführt, wie es von Musket und Taatjes (Lit. 68) vorgeschlagen worden ist. Es vereint Spektrometer und Primärelektronenquelle auf einem 2 3/4 - Zoll - Flansch. Eine detaillierte Konstruktionszeichnung ist in Abb. 42.1 gegeben. Zwecks optimaler Isolierung wurde ein Flansch mit Glasansatz gewählt, in den Molybdän - Steher ($\varnothing$ 2mm) als Halter für das Spektrometer (S) und als Stromzuführungen (ST) für die Glühkathode sowie eine Elektrometerdurchführung (E) für den Kollektor (K) eingeschmolzen waren. Der Steher der Elektrometerdurchführung bestand aus Vacon - Draht ($\varnothing$ 1,5mm), um eine Verminderung des Glaswiderstandes (durch sonst gebildete Mo - Oxide) zu vermeiden.

Das Spektrometergehäuse (=Photokathode) war aus 0,15 mm V2A - Blech gebogen und an der Stirnseite mit einem hochtransparenten Wolframnetz (Maschenweite 0,2 mm, Drahtstärke 0,02 mm) abgeschlossen. Das Gehäuse war an den Stehern S 1,2 festgeklemmt und über diese geerdet. Als Kollektor (K) ragte ein gerader Wolframdraht ($\varnothing$ 0,4 mm)



- | | |
|-------------------------|-----------------|
| E Elektrometerdurch- | F Filament |
| führung | G Wolframgitter |
| S Halter für Gehäuse | K Kollektor |
| ST Stromzuführungen zum | P Probe |
| Filament | |

Abb.42.1 APS - Spektrometer

in das Gehäuse. Die Kollektorzuführung wurde auf ihrer gesamten Länge von einem V2A - Rohr abgeschirmt. Die Zuführungen zur Glühkathode gingen am vorderen Ende in Nickelsteher ($\varnothing$ 1,5 mm) über, an die das v - förmige Filament angepunktet war. Seine Spitze befand sich im Abstand von 5 mm zentrisch vor dem Gitter.

Da in das Auflösungsvermögen der Meßanordnung u.a. die Energieverteilung der thermisch erzeugten Primärelektronen sowie der Spannungsabfall über das emittierende Stück der Glühkathode eingeht, wurde im Rahmen der Vorversuche auch mit Thoriumoxid - beschichteten Wolframband - oder -drahtkathoden gearbeitet. Allerdings verdampfte hierbei Thorium und kontaminierte die Probenoberfläche, so daß schließlich alle Messungen mit einer einfachen Wolframdraht - Kathode ($\varnothing$ 0,18 mm) durchgeführt wurden. (Umgekehrt haben Redhead und Richardson (Lit. 69) auf obige Weise Thorium - Filme aufgedampft und mit APS untersucht!) Die reine Wolfram - Kathode barg auch den Vorteil, daß die Elektronenaustrittsarbeit als Korrekturgröße genau bekannt war.

Die Glühkathoden wurden speziell präpariert. Ihre Form geht aus Abb. 42.1 hervor. Nachdem das Spektrometer nebst Kathode zusammengebaut war, wurde die Spitze des V - förmigen Filaments in Natronlauge anodisch auf etwa $1/3$ bis $1/4$ des ursprünglichen Drahtdurchmessers herunter geätzt. Zu diesem Zweck war die Spitze entsprechend nach vorn gebogen. Die Natronlauge war mit Spülmittel versetzt, damit als Folge erniedrigter Oberflächenspannung die Lauge nicht am Draht hochstieg. Durch diese Präparation wurden sehr punktförmige Emittier erzielt, die Daueremissionsströme von bis zu 1,5 mA abgeben konnten.

3.1.1.4. APS - Elektronik

Bei der Versorgungselektronik für die UHV - Pumpen, die Druckmeßgeräte, die Ar-Ionen - Kanone, die Auger - Primär-

elektronenkanone und den Auger - Analysator sowie die Ausheizvorrichtung und -steuerung handelte es sich um das kommerzielle VARIAN - Zubehör. Die Auger - Spektren wurden mit einem Lock - In - Verstärker PAR 128 aufgenommen und von einem HEWLETT - PACKARD XY - Schreiber 7004 B geschrieben.

Die APS - Elektronik war zum großen Teil von der institutseigenen Elektronikwerkstatt entwickelt und gebaut worden.

Emissionsregler: Die Versorgung der APS - Glühkathode war emissionsgeregelt. Im Bereich von 0 - 2 mA wurde jeder eingestellte Emissionsstrom auf 10^{-3} genau eingehalten. Der Mittelpunkt des Filaments lag bei + 22,8 Volt. Die Regelung war durch einen Photokoppler galvanisch von Erde getrennt. Die Heizung der Glühkathode konnte leistungsbeschränkt werden, um die Kathode beim Einschalten zu schonen. Der Absolutwert des Emissionsstromes konnte einmal direkt am Emissionsregler, genauer jedoch als tatsächlich auf die Probe treffender Primärstrom I_p an einem erdfreien Vielfachmeßgerät (HARTMANN & BRAUN "Elavi 11") im Hochspannungszweig abgelesen werden (vergl. Abb. 6.1).

Hochspannung: Das gleichfalls selbstgebaute, kompakte Hochspannungsgerät für das Probenpotential (0 - 1000 V) wurde von einem unmittelbar eingebauten Sägezahn-generator (0 - 10 V) angesteuert. I.a. wurde mit einer Sweep - Geschwindigkeit von 0,25, 0,5 oder 1 V/min gearbeitet. Gleichzeitig enthielt das Gerät den Hochspannungstransformator, mit dem die Modulationsspannung überlagert wurde. Der Bezugspunkt für das Probenpotential lag wie der Mittelpunkt des APS - Glühdrahtes bei + 22,8 Volt (beide Vorspannungen waren bis auf < 10 mV abgeglichen und konstant!) und als Meßbuchse aus dem Gerät herausgezogen. Zwischen dieser und der Stromdurchführung am Manipulator zur Probe wurde das Probenpotential mit einem 5 1/2 - stelligen Digital-

voltmeter (SYSTRON - DONNER) gemessen.

Frequenzgenerator, Kollektorspannung, Lock - In - Verstärker: Das Netzteil für die Kollektorspannung, der $1\text{G}\Omega$ - Widerstand und der hochspannungssichere 47 nF - Kondensator (vergl. Abb. 6.1) waren zu einem Gerät zusammengefaßt. Der Widerstand war besonders sorgfältig abgeschirmt und erschütterungsfrei gelagert. Die Verwendung eines hochohmigen Widerstandes anstelle eines passiven Schwingkreises (Lit. 1) als Wechselstromsperre hatte den großen Vorteil, daß die Meßfrequenz mehr oder weniger frei variiert werden konnte. Für die einmal festgelegte Meßschaltung und die damit verbundenen Kabelkapazitäten und -induktivitäten wurde bei 800 bis 900 Hz und 350 V Kollektorsaugspannung ein leichtes Maximum für das Signal - Rausch - Verhältnis ermittelt. - Der Sinusgenerator war Eigenbau. Die Modulationsspannung wurde i.a. auf 1 V_{pp} eingestellt. - Als Lock - In - Verstärker stand ein PAR 124 A mit Vorverstärker PAR 116 zur Verfügung. Typische Betriebsdaten bei der Aufnahme eines APS - Spektrums waren:

Meßfrequenz	850 Hz
Empfindlichkeit	200 oder 500 nV
Q - Wert	100
Zeitkonstante τ	10 oder 30 sec / 12 dB/Okt.

Sämtliche Verbindungen zwischen den Geräten wurden über abgeschirmte Kabel (AMPHENOL) und BNC - Kontakte hergestellt.

3.1.2. Apparatur 2

Die Untersuchungen an der CuNi - Legierungsreihe wurden in einem älteren VARIAN - Pumpstand (Typ 981/0050) durchgeführt. Seine Ausstattung glich prinzipiell der des Pumpstandes von Apparatur 1 (s.S. 36). Lediglich der Manipulator war eine Eigenkonstruktion, die möglicherweise etwas weniger präzise arbeitete. Laterale Bewegungen der Probe

im Vakuum erfolgten durch Neigen der Manipulatorachse.
Jede CuNi - Probe war einzeln eingebaut.

Die zugehörige APS - Elektronik war erheblich einfacher ausgestattet als bei Apparatur 1: Die Glühkathode wurde mit einem einfachen Netzgerät (ROHDE & SCHWARZ) beheizt. Es dauerte oft Stunden, bis die Emission konstant blieb. Für das Probenpotential waren ein FLUKE 415 B - Hochspannungsgerät und ein HEINZINGER TN 65-130 Netzgerät in Serie geschaltet. Während das FLUKE - Gerät eine konstante Hochspannung lieferte, konnte mit dem HEINZINGER - Netzgerät motorgetrieben ein Spannungsbereich von 60 - 0 Volt überstrichen werden. Dabei variierte der (nicht - emissionsstabilisierte) Primärstrahlstrom (i.a. 1 mA) jeweils um 1 - 2 %. Die Hochspannung wurde parallel zur "APS - Diode" Glühkathode - Probe mit einem 4 1/2 - stelligen Digitalvoltmeter (SOLARTRON) gemessen, über das stets ein geringer Leckstrom floß. Die Spektren wurden mit einem Lock - In - Verstärker PAR 122 registriert. Typische Betriebsdaten waren:

Meßfrequenz	840 Hz
Empfindlichkeit	10 μ V
Q - Wert	25
Zeitkonstante τ	10 sec/ 12 dB/Okt.

3.1.3. Apparatur 3

Die Untersuchung der Oxydation von reinem Nickel, reinem Kupfer und den PdNi - Legierungen erfolgte schließlich in einer dritten Apparatur. Die APS - Elektronik war dieselbe wie im Falle von Apparatur 1. Der UHV - Pumpstand jedoch bestand aus einem 4 - Zoll V2A - Rohr von etwa 3 l Rauminhalt, das an den Enden 6 - Zoll - Conflatflansche besaß und auf der Mantelfläche nach eigenen Angaben von der Firma VACUUM GENERATORS mit zahlreichen 2 3/4 - Ansätzen bestückt worden war. Diese Seitenstutzen nahmen ein Ionisationsmanometer, eine Argonionenkanone, das APS - Spek-

trometer, eine VG - Augerkanone LEG 3, Stromdurchführungen für Heizwendeln, das Gaseinlaßsystem (Argon, Sauerstoff und Wasserstoff) sowie einen selbstgebauten Miniatur - 4 Gitter - Augeranalysator (s. unten) auf. Der vordere 6 - Zoll - Flansch war mit einem ebenen Fenster verschlossen, auf den hinteren wurde ein einfacher Manipulator mit mehreren Stromdurchführungen geschraubt. Wegen des engen Kammerdurchmessers konnten hier die Proben nur einzeln eingebaut werden. Gepumpt wurde die Apparatur von einer Sorptionspumpe (LEYBOLD) und einer 60 l Ionengetterpumpe (VARIAN). Hauptnachteil dieses Pumpstandes war die zu schwache Ionengetterpumpe bei einem zu langen und zu engen Pumpstutzen. Es wurde bestenfalls nur ein Druck von 5×10^{-9} Torr erreicht. Nach längeren Oxydationsversuchen dauerte es viele Stunden, bis kaum 2×10^{-8} Torr erzielt wurden.

3.1.4. Selbstgebauter Miniatur - 4 Gitter - Augeranalysator

Abb. 48.1 zeigt eine Explosionsdarstellung des Miniatur - 4 Gitter - Augeranalysators, der eigens für die kleine Apparatur 3 entwickelt wurde und in einem $2 \frac{3}{4}$ - Stutzen montiert werden konnte. Bei dem Gerät handelt es sich um eine kompaktere Variante des von Koch (Lit. 70) beschriebenen Analysators. Dort finden sich auch Angaben über die Herstellung der vier sphärischen Gitter.

Der Analysatorkopf bestand aus dem V2A - Drehteil (C in Abb. 48.1), in das parallel zur Symmetrieachse die drei V2A - Steher ($S_1 - 3$, $\varnothing 1,5$ mm) eingeschweißt waren, die hinten über den Auflageteller (T) und vorn über ein Gewinde verfügten. Über jeden Steher wurden Abschnitte (KR) eines Zweilochkeramikrohres (99,5 % Al_2O_3 , Degussit AL 23) gefädelt, in die eine Stufe eingeschliffen war, die nicht ganz bis in die Mitte des Keramikscheibchens reichte. In diesen Stufen ruhten die vier sphärischen Gitter, die so keinen Kontakt zu den Stehern bekamen. Der vollständige Satz der vier eingeschichteten und sorgfältig zentrierten

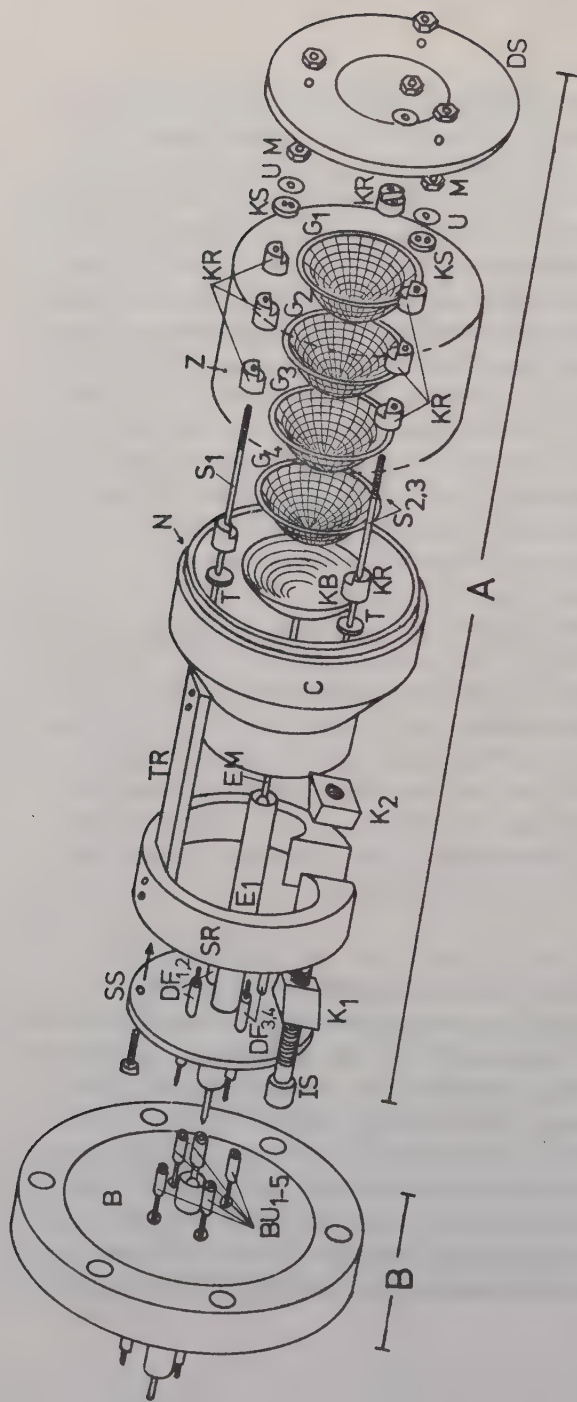


Abb. 48.1 Explosionsdarstellung des Miniatur-
4-Gitter Augeranalysators

Gitter ($G_1 - 4$) wurde schließlich mit einer Keramikscheibe (KS), einer Unterlegscheibe (U) und einer Mutter (M) auf den drei Stehern festgeschraubt. In die Nut (N) paßte der Blechzylinder (Z), der schließlich mit der überlappenden Deckscheibe (DS) den gesamten Gitterraum abschirmte.

An der rückwärtigen Verjüngung des V2A - Drehteils (C) war der V2A - Träger (TR) angeschraubt, der seinerseits am Spannring (SR) befestigt war. Der Spannring paßte gerade eben in einen $2 \frac{3}{4}$ - Zoll - Seitenstutzen der UHV - Apparatur. Wurden die beiden V2A - Keile ($K_{1,2}$) mit der Inbus - Schraube (IS) zusammengezogen, preßte sich der Spannring gegen die Innenwand des Stutzens und hielt den Analysator an seinem Platz. Der Spannring hielt gleichzeitig die V2A - Scheibe (SS), in die die Elektrometerdurchführung (E_1) und vier isolierte Stromdurchführungen ($DF_1 - 4$) eingeschweißt waren. Am Steher der Elektrometerdurchführung (EM; aus Vacon, vergl. S. 41) befestigt ragte das sphärische Kollektorblech (KB) f r e i s t e h e n d in den Analysatorkopf hinter das 4. Gitter. Jede der vier angespitzten Stromdurchführungen ($DF_1 - 4$) war über einen sorgfältig mit Refrasil-Quarzgewebes Schlauch isolierten Platindraht mit einem der vier Gitter verbunden.

Schließlich existierte noch der $2 \frac{3}{4}$ - Zoll - Conflat - Flansch (B), in den wiederum eine Elektrometerdurchführung und vier isolierte Stromdurchführungen (Firma FELDMÜHLE) eingeschweißt waren. An den ins Vakuum ragenden Enden aller fünf Steher waren Buchsen angebracht ($BU_1 - 5$), die ihrerseits beim Verschrauben des Flansches mit dem Seitenstutzen genau auf die fünf angespitzten Durchführungen (DF_{1-4} und EM) in der Scheibe (SS) paßten und so elektrischen Kontakt mit Kollektor und Gittern einerseits und den Kontakten außerhalb der Vakuumzelle andererseits herstellten.

Zur Montage des Analysators wurde zunächst der gesamte Analysatorkopf einschließlich Spannring und der Scheibe (SS)

(d.h. das Gesamtteil ) zusammengesetzt, durch einen 6 - Zoll - Flansch der Apparatur 3 von innen in einen Seitenstutzen gesteckt und mit der Spannvorrichtung (IS und $K_{1,2}$) darin verklemmt. Von außen wurde der $2 \frac{3}{4}$ - Zoll - Flansch (B) auf die Kontakte ($DF_1 - 4$ und EM) gesteckt und mit der UHV - Kammer dichtend verschraubt.

Bei Anwendung von Modulationsspannungen von $10 V_{pp}$ und in Verbindung mit einem Lock - In - Verstärker PAR 124 A /Vorverstärker PAR 116 konnten befriedigende Auger - Spektren erzielt werden. (S. z.B. Seite 197).

4. Durchführung, Ergebnisse und Diskussion einzelner Meßreihen

4.1. Reine 3d - Metalle

4.1.1. Nickel, Eisen

4.1.1.1. Vorbehandlung der Proben und Meßergebnisse

4.1.1.1.1. Nickel

Die verwendeten Nickelproben bestanden sowohl aus einkristallinen, nicht orientierten Scheibchen von 8 bzw. 22 mm Durchmesser und 2 mm Dicke als auch aus polykristallinen Blechstücken von etwa 1 cm^2 Fläche und 0,2 mm Dicke. In allen Fällen handelte es sich um gekauftes Material, dessen Reinheit mit 99,999 % angegeben war. Die einkristallinen Scheibchen wurden mechanisch auf einer Diamantschleifscheibe mit bis zu 3μ Schleifkorndurchmesser poliert. Alle Proben wurden mit Aceton gründlich von anhaftenden Fettspuren gereinigt, mit destilliertem Wasser nachgespült und im warmen Luftstrom getrocknet. Nach Einbau in die UHV-Kammer wiesen die Oberflächen derartiger Proben naturgemäß zunächst große Mengen an Kohlenstoff- und Sauerstoffverunreinigungen auf (Abb. 52.1). Auch das zugehörige APS-Spektrum (Abb. 53.1) zeigt die Anwesenheit von Sauerstoff an: Die mit einem Pfeil bezeichnete hochenergetische Flanke des $\text{Ni}(\text{L}_3)$ - Signals rührt von Nickeloxid her, wie die in Abschnitt 4.2.1. beschriebenen systematischen Oxydationsversuche von reinem Nickel beweisen. Charakteristisch für eine anoxydierte Nickeloberfläche sind auch der Satelliten-Peak bei 865 eV und der breite L_2 - (Doppel-) Peak.

Mit der Wiedergabe dieser beiden Spektren einer unreinen Probe soll demonstriert werden, daß selbst große Mengen an Kohlenstoffverunreinigungen keinen meßbaren Einfluß auf das Auftrittspotential des $\text{Ni}(\text{L}_3)$ - Signals haben, wie

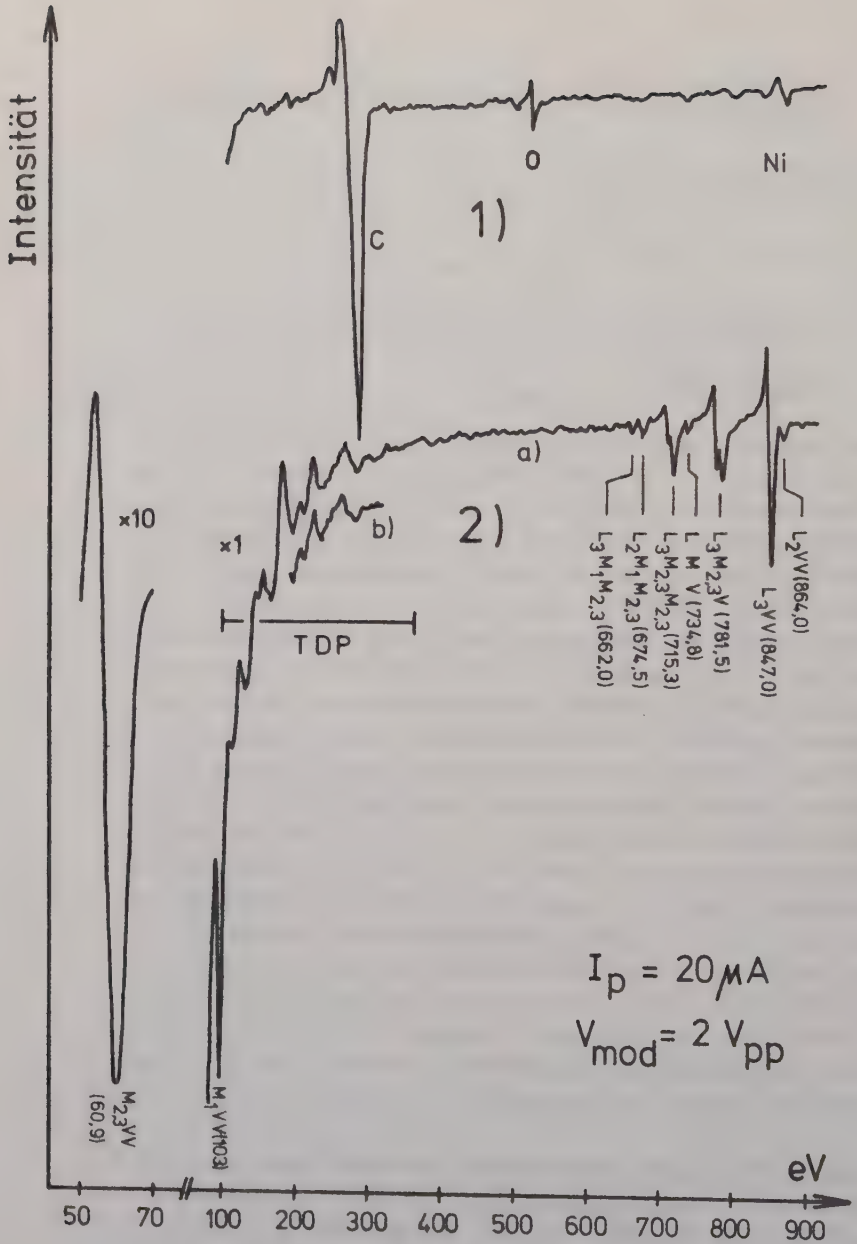


Abb.52.1,2 AES-Spektrum einer unreinen (1) bzw. reinen (2) Ni-Oberfläche

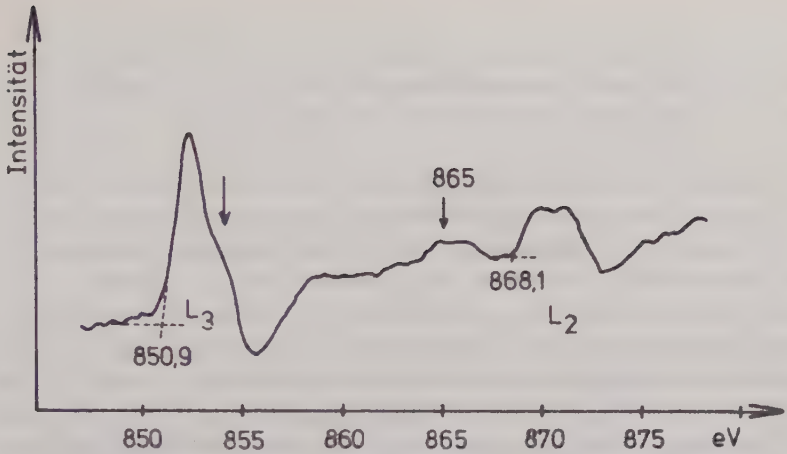


Abb. 53.1 APS-Ni($L_{2,3}$)-Spektrum einer unreinen Ni-Oberfläche

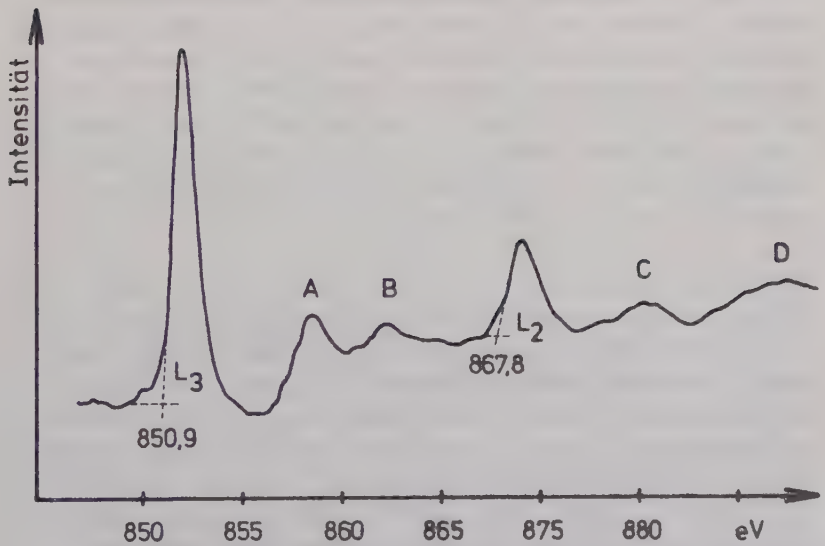


Abb. 53.2 APS-Ni($L_{2,3}$)-Spektrum einer reinen Ni-Oberfläche

ein Vergleich mit Abb. 53.2 zeigt. Der Effekt wurde auch nachträglich durch sukzessive thermische Crackung von CO an einer reinen Nickeloberfläche bestätigt.

Die frisch eingebauten Proben wurden zunächst mehrere Stunden durch Elektronenbombardement bei 800 - 1000 °C (entsprechend heller Rotglut) im UHV entgast und anschließend mit Argonionenströmen von typischerweise 10 - 12 μ A und 400 eV Energie beschossen. Allein durch wiederholtes, alternierendes Aufheizen auf 500 °C und Ionenbombardement konnten die Oberflächen schließlich von Verunreinigungen befreit werden, wie aus dem Auger - Spektrum von Abb. 52. 2a zu ersehen ist. Bei gründlicher Verarmung der Oberflächen an Verunreinigungen und günstigem Restgasdruck (wie er nur in den großen Apparaturen 1 und 2 erreicht wurde) blieb die Probe auch während des Auger - Primärelektronenbeschusses frei von Kohlenstoff (siehe Teilspektrum Abb. 52.2b). Für die charakteristischen Nickelpeaks sind die entsprechenden Auger - Übergänge und die Energiewerte der Peakminima angegeben. Letztere sind eigene Meßwerte, die bei stark gespreizter Energieskala ermittelt wurden. Die mit TDP bezeichnete Struktur im Auger - Spektrum des reinen Nickels wird auf Beugungserscheinungen der Sekundärelektronen zurückgeführt (Lit. 71), die mit steigender Temperatur der Probe verschwinden (TDP = temperature dependent peaks).

Abb. 53.2 zeigt das $L_{2,3}$ - APS - Spektrum einer reinen Nickeloberfläche. Beherrschend sind die beiden Peaks L_3 und L_2 , die durch Anregung der 2 $p_{3/2}$ - bzw. 2 $p_{1/2}$ - Elektronen der Nickelatome verursacht werden. Beide Peaks weisen einen verschwindenden Negativauschlag auf. Ihre Auftrittspotentiale liegen bei 850,9 eV für die 2 $p_{3/2}$ - Elektronen und bei 867,8 eV für das 2 $p_{1/2}$ - Niveau. Sie stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den extrapolierten Schwellenergien zusätzlich registrierter XPS - Spektren überein (vergl. S. 61). Die Differenz der Auftrittspotentiale führt hier zu einer Spinbahnaufspaltung von 16,9 eV.

Die Breite beider Peaks ist jedoch unterschiedlich. Während die des L_3 - Peaks 2,5 eV beträgt, ergeben sich für die des L_2 - Peaks 3,3 eV. Aus diesem Grund ist es möglicherweise sinnvoller, die Spinbahnaufspaltung des 2 p - Niveaus nicht als Differenz der Auftrittspotentiale zu messen, sondern sie zwischen beiden Peakmaxima in Übereinstimmung mit anderen atomspektroskopischen Methoden mit 17,1 eV anzugeben (Lit. 72, 73). Die Höhe beider Peaks - bezogen auf den Untergrund unmittelbar vor dem jeweiligen Peak - unterscheiden sich um den Faktor 3,7. Auf der hochenergetischen Seite beider Peaks ist der Untergrund deutlich höher als auf der niederenergetischen Seite und durch je zwei ausgeprägte Peaks A und B bzw. C und D gekennzeichnet. Es ist jeweils B und D flacher und breiter als A bzw. C und insgesamt sind C und D niedriger und breiter als A und B. Die absolute energetische Lage der Maxima dieser Satelliten - Peaks sowie die energetische Differenz zu dem jeweils vorausgehenden L - Hauptpeak sind in Tabelle 55.1 zusammengestellt. (Angaben in eV)

Peak	AP	Max	Null	Breite	$\Delta(\text{Max})$
L_3	850,9	852,1	853,4	2,5	
A		858,5			
B		862,2			
L_2	867,8	869,3	871,0	3,3	
C		875,5			
D		882			

Tab. 53.1

Signifikante Unterschiede in der äußeren Erscheinungsform der Spektren für ein- und polykristallines Nickel konnten

im Gegensatz zu Park (Lit. 20) und Houston, Park und Laramore (Lit. 74) nicht beobachtet werden. Park berichtet über unterschiedliche Intensitäten des Satelliten A in Spektren kristallographisch verschieden orientierter Ni - Oberflächen. Houston et al. deuten die Möglichkeit von energetischen Verschiebungen der $L_{2,3}$ - Aufttrittspotentiale als Funktion der Orientierung und damit der Packungsdichte von einkristallinen Nickeloberflächen an.

4.1.1.1.2. Eisen

Eisen wurde nur als polykristallines Blech von etwa 1 cm^2 Fläche und 0,2 mm Dicke vermessen (Reinheit 99,999 %). Zum Schutz vor Oxydation war die Probe unter Korrosionsschutzöl aufbewahrt worden, wovon sie durch Waschen in Aceton und anschließend in Wasser befreit wurde. Das Eisenblech befand sich als Referenzprobe gleichzeitig mit der kompletten FeNi - Legierungsreihe in der UHV - Kammer und war wie in Abschnitt 3.1.1.2. geschildert an den Mehrprobenhalter angepunktet. Es war daher nicht mit einem eigenen Thermoelement kontaktiert, so daß die Temperaturangaben im Zusammenhang mit der Reinigungsprozedur des Eisens nur einer groben Eichung Temperatur als Funktion der Heizleistung entnommen sind.

Zunächst wurde wiederum ein APS - Spektrum von der im UHV unbehandelten Probe aufgenommen. Nach Abb. 57.1 erweist sie sich deutlich anoxidiert, wie aus einem Vergleich mit Abb. 105.1 erkennbar ist. Das Aufttrittspotential des L_3 - Peaks ist geringfügig zu höherer Energie als im reinen Eisen verschoben. Die Peakhöhen haben nur den halben Wert wie dort (vergl. Abb. 105.1).

Die Reinigung der im UHV bei 900°C zunächst gründlich entgasten Probe durch Tempern und Argonionenbeschuß gestaltete sich schwieriger als beim Nickel. Die vier Hauptverunreinigungen Schwefel, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff

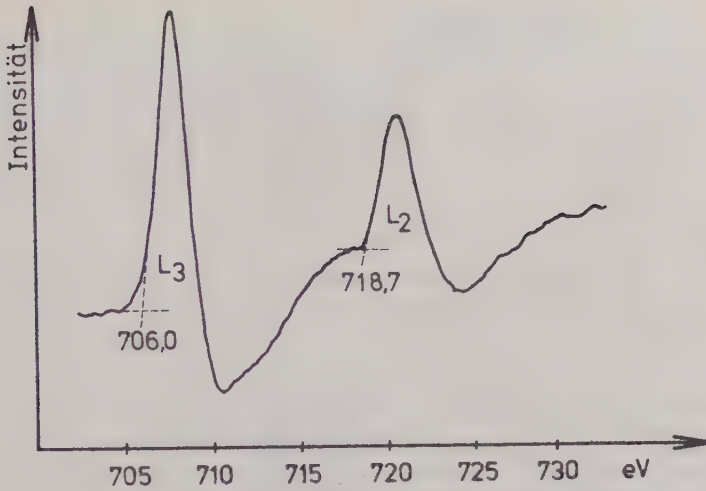


Abb. 57.1 L_{2,3}-APS-Spektrum einer unreinen Eisenprobe.

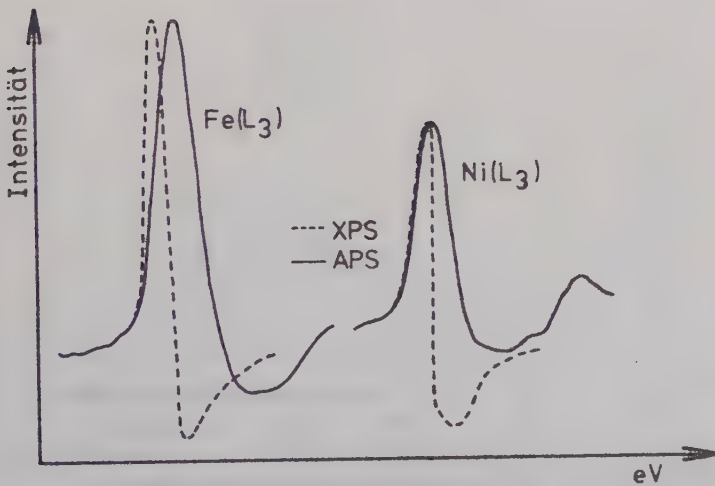


Abb. 57.2 Vergleich von Fe- und Ni-APS-Signalen mit den korrespondierenden differenzierten XPS-Peaks nach Webb & Williams.

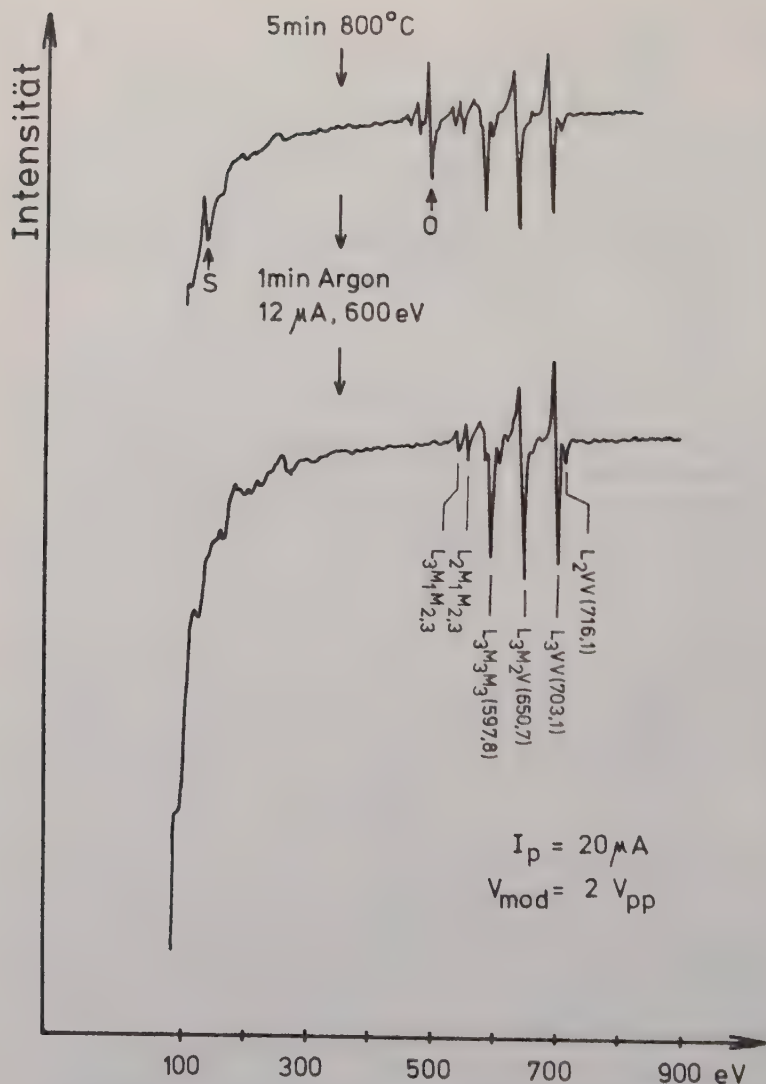


Abb. 58.1 AES-Spektrum einer verunreinigten (oben) bzw. nach den Angaben gereinigten Eisenoberfläche.

zeigten sehr unterschiedliches Verhalten gegenüber Elektronen- und Ionenbombardement: S c h w e f e l ließ sich ohne weiteres durch 400 eV - Argonionen abtragen und trat dann auch nach 10 - minütigem Heizen auf 850 °C kaum wieder auf. Durch den Argonbeschuß wurde allerdings K o h - l e n s t o f f freigelegt. Er verschwand bei kurzzeitigem Heizen auf über 400 °C. Gleichzeitig aber verstärkten sich die Signale für Stickstoff und Sauerstoff. S t i c k - s t o f f begann oberhalb 400 °C an die Oberfläche zu treten. Er ließ sich leicht durch Beschuß mit 400 eV - Argonionen oder Heizen auf über 600 °C entfernen. S a u e r - s t o f f trat beim Heizen an die Oberfläche und ließ sich mit Argonionen von nur 400 eV nicht nennenswert wieder abtragen. Hingegen genügten wenige Minuten lang Argonionenströme von 10 - 12 μ A bei 600 eV, um Sauerstoffpeaks entsprechend Abb. 58.1 zum Verschwinden zu bringen, jedoch unter Rückbildung von Kohlenstoff (s.o.).

Aufgrund dieser Erfahrungen wurden die besten Reinigungserfolge erzielt, wenn die Probe zunächst für mehrere Minuten auf 800 °C geheizt und anschließend für 1 - 2 Minuten mit einem Argonionenstrom von 10 - 12 μ A bei 600 eV beschossen wurde. In dieser kurzen Zeit wurden S, N und O vollständig abgetragen, C aber praktisch noch nicht freigelegt. (Im übrigen hatten sich geringe Mengen Kohlenstoff wie sie sich ohnehin in den meisten Fällen nach Aufnahme mehrerer APS - Spektren ausschieden als nicht störend erwiesen.) Das Auger - Spektrum der nach diesem Rezept schließlich rein erhaltenen Probe ist in Abb. 58.1 dargestellt. Die Energieangaben der Auger - Übergänge sind wie im Fall des Nickels eigene Meßwerte.

Das zugehörige $L_{2,3}$ - APS - Spektrum ist in Abb. 60.1a zu sehen. Die Teilspektren Abb. 60.1b und 60.1c geben zusätzlich die L_1 - und $M_{2,3}$ - APS - Spektren des Eisens wieder. Die $L_{2,3}$ - Auftrittspotentiale des reinen Eisens liegen bei 705,8 eV für die Anregung der $2p_{3/2}$ - und bei 718,5 eV für

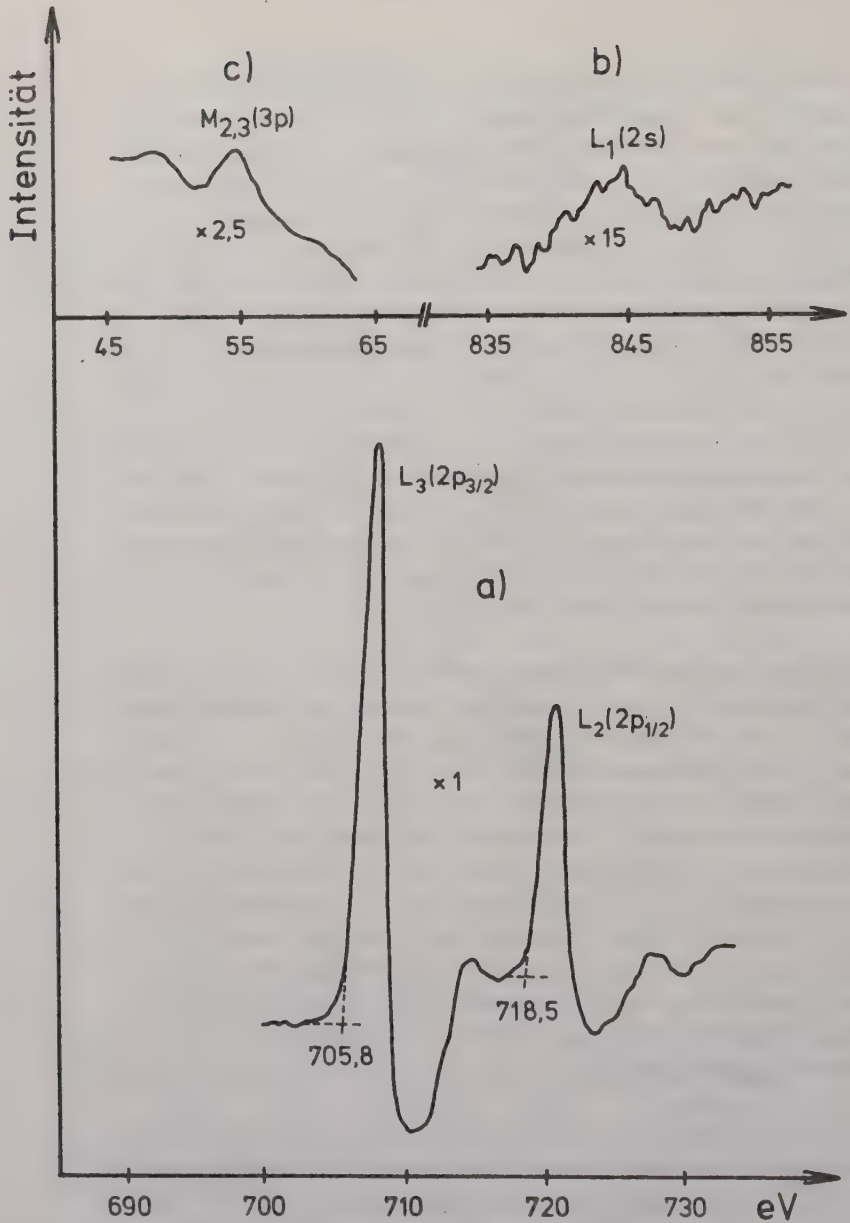


Abb.60.1 APS-Fe-Spektren: a) $L_{2,3}$ -, b) L_1 - und c) $M_{2,3}$ -Spektrum.

die der $2 p_{1/2}$ - Elektronen. Die Breiten der Signale betragen 3,4 eV für den L_3 - und 3,5 eV für den L_2 - Peak. Als Spinbahnaufspaltung mißt man hier in Übereinstimmung mit Park und Houston (Lit. 35) zwischen den Maxima beider L - Peaks einen Wert von 12,7 eV. 7,2 eV oberhalb des L_3 - und 6,9 eV oberhalb des L_2 - Signals befindet sich im Gegensatz zum Nickel - Spektrum nur je ein ausgeprägter Sattellitenpeak. Sowohl der L_3 - als auch der L_2 - Peak weisen deutlichen Negativausschlag auf; das Verhältnis von Positiv- zu Negativausschlag hat im Mittel den Wert 5. Das $Fe(L_3)$ - Signal ist 2,28 mal intensiver als das $Ni(L_3)$ - Signal. Schließlich ist noch das Verhältnis der positiven Peakhöhen $L_3/L_2 = 2$ charakteristisch für das Eisen - APS - Spektrum.

Ergänzend wurden vom reinen Eisen wiederum XPS - Spektren aufgenommen. Die Spektren wurden in einer VG ESCA 3 - Apparatur mit der $AlK\alpha$ - Linie (1486,6 eV) angeregt und sind mit durchgezogener Linie in Abb. 107.1 dargestellt. Die Auflösung betrug nur etwa 3 eV. Das Fermi - Niveau ist auf der Mitte des linearen Anstiegs des Spektrums vom Valenzband festgelegt. Als Bindungsenergien (bezogen auf die Peakmaxima) erhält man für das $3 p$ - Niveau 53,2 eV und für die $2 p_{3/2}$ - und $2 p_{1/2}$ - Elektronen 707,3 eV bzw. 720,2 eV. Die letzten beiden Werte stimmen mit Ergebnissen von Webb und Williams (Lit. 46) überein. Zum Vergleich mit dem gemessenen Auftrittspotential von 705,8 eV ist jedoch der Schwellwert für die Emission von $2 p_{3/2}$ - Elektronen von 704,8 eV heranzuziehen. Er liegt also um 1 eV tiefer.

4.1.1.2. Diskussion

APS - Spektren von $3d$ - Übergangsmetallen sind bisher auf der Basis der in Abb. 25.1 wiedergegebenen einfachen Zustandsdichte - Verteilung gedeutet worden (Lit. z.B. 35, 75, 20), die für alle $3d$ - Metalle qualitativ identisch sein soll. Durch Besetzung mit verschieden vielen Elek-

tronen sollte lediglich eine unterschiedliche Lage des Fermi - Niveaus relativ zu den Bandkanten resultieren. Die hier vorgelegten APS - Ergebnisse von Nickel und Eisen lassen sich jedoch teilweise **n i c h t** mit diesem einfachen Bandmodell in Einklang bringen. Sie werden daher auf der Grundlage detaillierter berechneter Bandstrukturen für beide Metalle diskutiert.

4.1.1.2.1. Nickel

Das Spektrum des reinen Nickels entspricht in Form und energetischer Lage den Ergebnissen früherer Arbeiten (Lit. 35, 46, 7, 12). Die Auftrittspotentiale stimmen im Rahmen der jeweils angegebenen Meßgenauigkeit vollkommen überein, liegen aber bis zu 4 eV tiefer als tabellierte Röntgendaten (Lit. 73) und etwa 2 eV tiefer als XPS - Bindungsenergien für Nickel. Die Diskrepanz zu den XPS - Werten verschwindet, wenn man richtiger die Auftrittspotentiale mit den XPS - Schwellenergien vergleicht (s.S.114). Die höheren Röntgenwerte sind möglicherweise auf unterschiedliche Informationstiefen der Methoden zurückzuführen (Lit. 46, 35). Die allgemeine Form der L - Hauptsignale läßt sich mit Hilfe der Verteilung der freien Zustände oberhalb des Fermi - Niveaus erklären.

Nach dem Wohlfarth - Stoner - Modell wird der Ferromagnetismus von Nickel oder Eisen durch eine Aufspaltung des 3d - Bandes in zwei separate Spinbänder gedeutet, von denen im Fall des Nickels das Spin $\uparrow$ - Subband vollständig besetzt ist, das Spin $\downarrow$ - Band jedoch über das Fermi - Niveau hinausragt (Lit. z.B. 76) und nach Messungen des magnetischen Sättigungsmomentes ein Defizit von etwa 0,6 Elektronen pro Atom aufweist. Nach Bandstrukturberechnungen für ferromagnetisches Nickel beträgt die Breite beider Spinbänder etwa 0,2 - 0,4 eV und die Angaben über ihre Energieaufspaltung schwanken zwischen 0,32 und 0,72 eV (Lit. 77, 78, 76, 79, 80, 81). Connolly (Lit. 82) nennt 0,95 eV. Die

meisten Berechnungen siedeln das Fermi - Niveau im Bereich hoher Zustandsdichte des Spin $\downarrow$ - Bandes an, so daß wie nach dem einfachen Bandmodell von Abb. 25.1 auch nach diesen detaillierten Bandstrukturberechnungen am Fermi - Niveau eine schmale Bandlücke hoher Zustandsdichte zur Verfügung steht, in der bei APS - Anregung beide beteiligten Elektronen Endzustände einnehmen können. Die erhöhte Röntgenemission oberhalb der Schwellenergie beginnt daher erwartungsgemäß mit einer steilen Kante. Wegen der geringen Breite der $3d$ - Bandlücke beim Nickel findet jedoch sehr bald nach Überschreiten der Energieschwelle Anregung in $4s$ - Zustände statt. Als Folge davon fehlt ein entsprechend ausgeprägter Abfall in der kombinierten Zustandsdichte, und das APS - Signal weist praktisch keinen Negativausschlag auf. (Abb. 88.1a zeigt eine kombinierte Zustandsdichte, wie sie durch unmittelbare Integration eines gemessenen L_3 - APS - Spektrums von reinem Nickel erhalten wurde.) Diese qualitativen Überlegungen werden bestätigt, wenn man ausgehend von dem in Abb. 64.1 dargestellten unbesetzten Teil des Minoritätsbandes den zu erwartenden APS - Peak für Nickel berechnet. Der theoretische Peak ist zusammen mit dem analog erhaltenen Eisen - Signal in Abb. 65.1 dargestellt. Beide Kurven beinhalten zusätzlich eine Faltung mit einer Rechteck - Funktion von 2 eV Breite, die der endlichen Energieverteilung der Primärelektronen, der Modulationsspannung und der Breite des Rumpfniveaus Rechnung tragen soll.

Die absolute Breite des gemessenen L_3 - Signals gibt wegen des bereits besprochenen Effektes der Lebensdauer des Loches am Rumpfniveau und der apparativ bedingten Auflösung keineswegs die tatsächliche Breite der Ni - $3d$ - Lücke wieder. Dies wird noch deutlicher am L_2 - Peak. Trotz identischer Endzustände der Anregung und Meßbedingungen ist dieser mit 3,3 eV um 0,8 eV breiter als das L_3 - Signal. Durch hohe Wahrscheinlichkeit strahlungsloser Coster - Kronig - Übergänge $2 p_{3/2} \rightarrow 2 p_{1/2}$ ist die Lebensdauer eines Loches im $2 p_{1/2}$ - Niveau weiter herabgesetzt und damit die Energie-

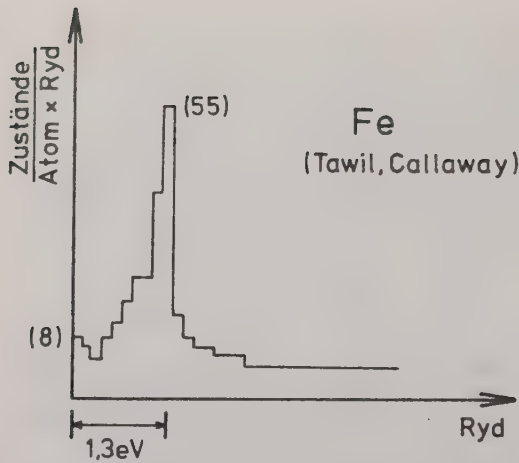


Abb. 64.2 Unbesetzter Teil des Minoritätsbandes von Eisen nach Tawil & Callaway.

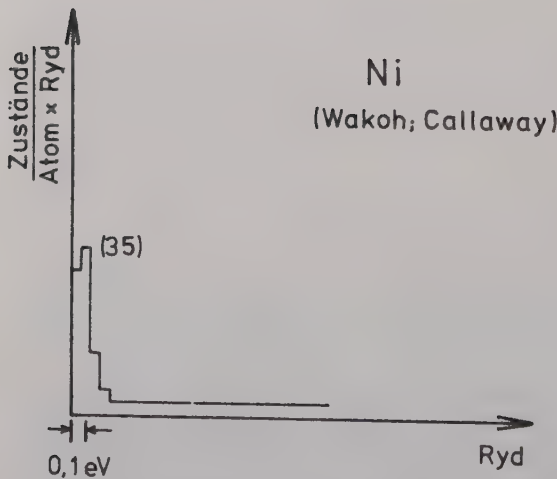


Abb. 64.1 Unbesetzter Teil des Minoritätsbandes von Nickel nach Wakoh bzw. Callaway.

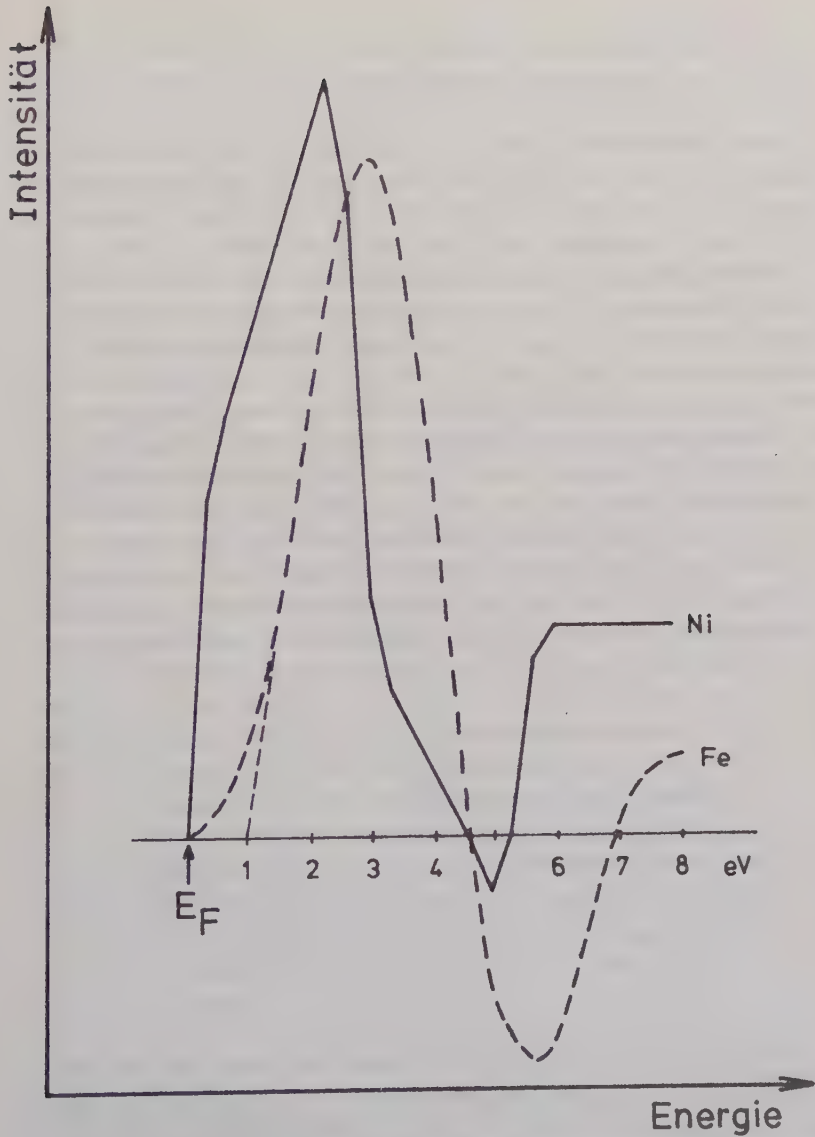


Abb. 65.1

Mit den in Abb. 64.1,2 dargestellten Zustandsdichteverteilungen berechnete APS-Peaks für Nickel und Eisen.

unschärfe größer. Am 2s - Niveau macht sich dieser Effekt noch stärker bemerkbar (Lit. 35).

Die Satellitenpeaks A, B sowie C und D sind auf Plasmonenverluste zurückgeführt worden (Lit. 41, 35). Optische Messungen (Lit. 83) und charakteristische Elektronen - Energieverlust - Spektren (Lit. 84, 85) haben ergeben, daß Plasmonenanregungsenergien bei Nickel 8,1 eV für das Oberflächenplasmon und 19,0 eV für das Volumenplasmon betragen. Auffälligerweise entspricht keine der APS - Energiedifferenzen A - L_3 , C - L_2 , B - L_3 oder D - L_2 einem dieser Werte oder einem ganzzahligen Vielfachen davon. Es muß sich um andersartige Verluste handeln. Auch in XPS - Spektren von reinen Nickeloberflächen tritt 6 eV oberhalb des 2 $p_{3/2}$ - Signals ein Satellitenpeak auf (Lit. 86), der von Baer et al. (Lit. 87) auch nur als charakteristischer Verlustpeak angesprochen wird. Tabelle 66.1 verzeichnet die Energiedifferenzen zwischen der L_3 - Schwelle und den Verlustpeaks (zwischen den Maxima gemessen) für alle drei untersuchten 3d - Metalle Kupfer (s.S.83), Nickel und Eisen.

	A - L_3	B - L_3	C - L_2
Cu	4	8	-
Ni	6,4	10,1	6,3
Fe	7,2	-	6,9

Tab. 66.1

Man beobachtet einen Anstieg der Energiedifferenzen mit fallender Ordnungszahl. Nimmt man an, daß der Peak A durch den Negativausschlag des vorangehenden L_3 - Peaks verzerrt wird (zunehmend von Cu bis Fe, hierfür spricht die unsymmetri-

sche Form des Fe - Satelliten), ist sein tatsächliches Maximum bereits bei etwas niedrigerer Energie zu erwarten, so daß möglicherweise $B - L_3 \approx 2 \times (A - L_3)$ wird. In diesem Falle wäre der (auffälligerweise) fehlende zweite Verlustpeak beim Eisen gerade unter dem $Fe(L_2)$ - Peak verborgen.

Eine ausführliche Untersuchung des Verhältnisses der positiven Peakhöhen L_3/L_2 als Funktion der Ordnungszahl ist von Park und Houston (Lit. 35) für die gesamte 3d - Übergangsreihe durchgeführt worden. Im einfachsten Fall sollten die relativen Intensitäten der beiden $L_{2,3}$ - Signale durch das statistische Gewicht $2j + 1$ der beiden 2p - Niveaus gegeben sein. Dies ist im Fall von Nickel und Eisen nur für letzteres annähernd erfüllt ($Fe - L_3/L_2 = 2,1$; $Ni - L_3/L_2 = 3,7$). Aus dem Vergleich von SXAPS und AEAPS - Spektren (s.S. 22) ziehen Houston und Park (Lit. 33) am Beispiel Chrom den Schluß, daß Abweichungen von $L_3/L_2 = 2$ darauf beruhen, daß $2 p_{3/2}$ - bzw. $2 p_{1/2}$ - Löcher mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit entweder durch strahlungslose Auger - Übergänge oder unter Röntgenemission aufgefüllt werden können. Im vorliegenden Fall könnten danach die intensiven Coster - Kronig - Übergänge, die schon für die Verbreiterung des L_2 - Peaks vom Nickel (im Gegensatz zum Eisen!) verantwortlich gemacht wurden, auch für das hohe L_3/L_2 - Verhältnis beim Nickel bestimmend sein. Ein ähnlicher Effekt ist nach Tracy bei der quantitativen Auswertung von Augerpeakhöhen zu berücksichtigen (Lit. 34).

4.1.1.2.2. Eisen

Ausgehend von Bandstrukturberechnungen für ferromagnetisches Eisen (Lit. 88, 89, 90) findet man hier das Fermi - Niveau im Bereich relativ niedriger Zustandsdichte zwischen den beiden 3d - Subbändern für Majoritäts- und Minoritätsspin (Abb. 68.1). Dies ist typisch für Metalle mit bcc - Struktur (Lit. 80). $N(E_F)$ beträgt danach nur etwa 5 - 10 Elek-

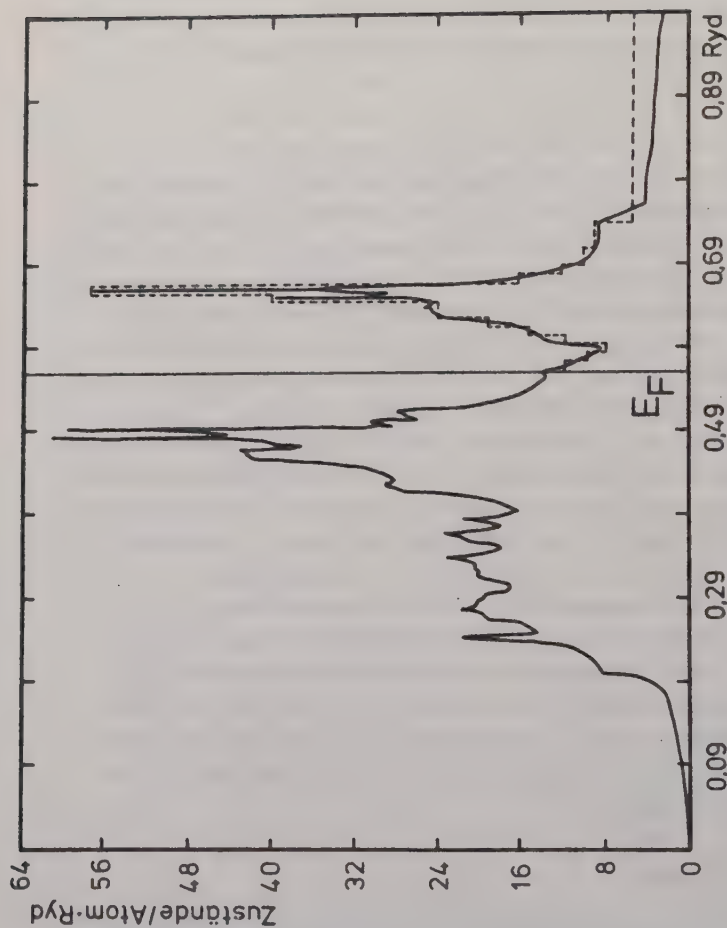


Abb. 68.1 Theoretische Zustandsdichteverteilung im Valenzband von ferromagnetischem Eisen nach Tawil & Callaway.

tronen/Atom $\times$ Ryd. = 0,4 - 0,7 Elektronen/Atom $\times$ eV und entspricht damit eher dem Wert für Kupfer (Lit. 91).

In allererster Näherung sollte entsprechend Gl. 21.3 die Höhe eines APS - Peaks proportional zum Quadrat der Zustandsdichte am Fermi - Niveau des betreffenden Metalls sein. Entgegen allen theoretischen Berechnungen würde danach beim Eisen die Zustandsdichte am Fermi - Niveau 1,5 mal (nämlich $2,28^{1/2}$) größer als die des Nickels sein (allerdings gleiche Übergangswahrscheinlichkeiten vorausgesetzt!). Dagegen spricht auch der Wert der elektronischen spezifischen Wärme, der mit 4,98 mJ/°K mol beim Eisen niedriger ist als beim Nickel mit 7,02 mJ/°K mol (Lit. 92, 93, vergleiche auch 76 und 88). Dies legt die Vermutung nahe, daß der intensive Eisen - APS - Peak nicht durch die Zustandsdichte am Fermi - Niveau bestimmt wird. Vielmehr ist wahrscheinlich, daß er durch eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit von $2p_{3/2}$ - Elektronen in das unbesetzte Spin $\downarrow$ - Subband oberhalb von E_F zustande kommt. Hierfür sprechen drei weitere Gründe:

- 1.) Der Fe(L_3) - Peak steigt langsamer an als der L_3 - Peak des Nickels.
- 2.) Das Fe(L_3) - Auftrittspotential liegt mit 705,8 eV um 1 eV höher als der Schwellwert des korrespondierenden XPS - Signals (s. Abb. 107.1).
- 3.) Nach Tawil und Callaway (Lit. 88) beträgt die maximale Zustandsdichte des Minoritätsbandes mit 56 Zuständen/Atom $\times$ Ryd das 1,5 - fache der maximalen Zustandsdichte des Nickel - Spin $\downarrow$ - Bandes (Abb. 64 .1,2).

In Abb. 70.1 sind die L_3 - Signale von Eisen und Nickel übereinandergezeichnet. Ihre Auftrittspotentiale sind dabei ausdrücklich zur Deckung gebracht worden. Der langsamere Anstieg des Eisensignals wird deutlich sichtbar. Dieser Befund findet eine starke Stütze in einer Veröffentlichung von Webb und Williams (Lit. 46). Dort werden die APS - L_3 -

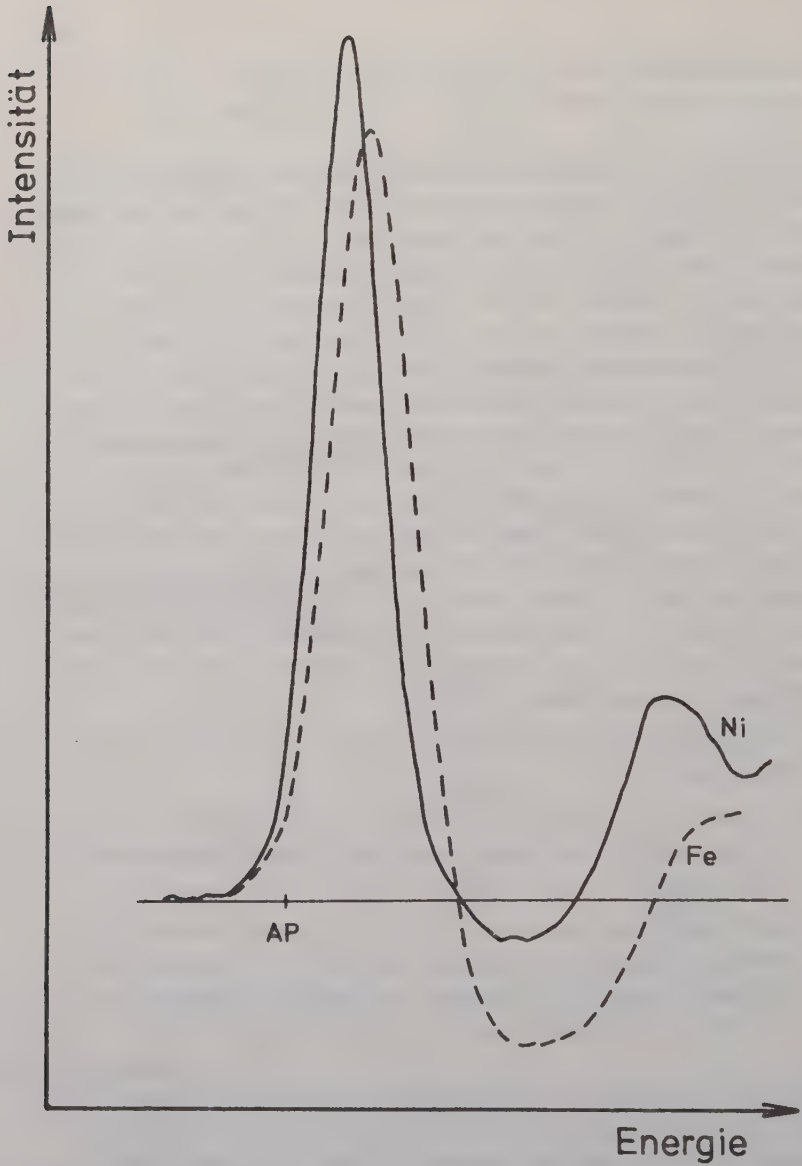


Abb. 70.1 Unter identischen Bedingungen gemessene APS- L_3 -Spektren von Nickel und Eisen, bezüglich ihrer Auftrittspotentiale überlagert.

Strukturen von Eisen und Nickel mit differenzierten (soft) XPS - Signalen der $2 p_{3/2}$ - Niveaus verglichen (Abb. 57.2) Die apparative Auflösung ist in beiden Fällen vergleichbar und für jede Methode am jeweiligen Element ohnehin identisch. Die XPS - Signalform wird daneben nur durch die Energieverteilung des $2p$ - Niveaus bestimmt. Aus der Tatsache, daß sich ihrer Meinung nach die niederenergetischen Flanken der APS - L_3 - Peaks von Nickel und Eisen "gut" an die der differenzierten XPS - Signale anpassen, ziehen die Autoren den Schluß, daß die niederenergetische APS - Peakflanke eben (außer durch die Apparatefunktion) im wesentlichen durch die Energieverteilung des angeregten Niveaus bestimmt wird. Die größere Breite des APS - Peaks und die Form seiner hochenergetischen Flanke hingegen führen sie auf den Einfluß der unbesetzten Zustandsdichteverteilung oberhalb E_F zurück, die an XPS - Signalen unbeteiligt ist. Tatsächlich stellt man bei genauer Betrachtung ihrer Spektren jedoch in Übereinstimmung mit Abb. 70.1 fest, daß wiederum die niederenergetische Flanke des Eisen - APS - Signals im Vergleich zum $Ni(L_3)$ - Peak deutlich langsamer ansteigt als das jeweils entsprechende differenzierte XPS - Signal.

Diese Erscheinung läßt sich nicht erklären, wenn man für beide Übergangselemente ein d - Band gleicher Form mit nur unterschiedlicher Besetzung entsprechend Abb. 25.1 annimmt. Der Anstieg sollte dann nämlich in beiden Fällen gleichermaßen einerseits durch die Fermi - Kante und andererseits durch die Energieverteilung des angeregten inneren Niveaus bestimmt sein. Aufgrund von theoretischen Voraussagen von McGuire (Lit. 94) ist die Breite des $2 p_{3/2}$ - Niveaus für Eisen und Nickel mit etwa $0,4$ eV anzusetzen. Bei Hüfner et al. (Lit. 26) ist für das $Ni - 2 p_{3/2}$ - Niveau ein Wert von $0,8$ eV angegeben, d.h. im Vergleich zum Eisen ist die Breite des Nickelniveaus also gleich oder größer. Wenn überhaupt sollte also eher der Nickelpeak weniger steil ansteigen. Der Umstand, daß es gerade umgekehrt ist, soll als

Beweis dafür gewertet werden, daß beim Eisen Form und Höhe des APS - Signals nicht durch das scharfe Fermi - Niveau des einfachen Bandmodells von Abb. 25.1, sondern durch bevorzugte Anregung in das Minoritätsband bestimmt wird, dessen maximale Zustandsdichte $\sim 1,3$ eV oberhalb von E_F liegt. Dies kann wiederum überzeugend deutlich gemacht werden, wenn man wie beim Nickel ausgehend von der approximierten, berechneten Bandstruktur für Eisen entsprechend Abb. 64.2 den zu erwartenden APS - Peak berechnet. (Die Güte der Approximation wird durch das gestrichelt überlagerte Histogramm in Abb. 68.1 deutlich, das mit dem von Abb. 64.2 identisch ist.) Der theoretische APS - Peak ist zusammen mit dem von Nickel in Abb. 65.1 dargestellt und beinhaltet wiederum die zusätzliche Faltung mit einer Rechteckfunktion von 2 eV Breite (vergl. S.63). Während der $Ni(L_3)$ - Peak unmittelbar am Fermi - Niveau steil ansteigt, liegt das extrapolierte Auftrittspotential des theoretischen $Fe(L_3)$ - Signals ~ 1 eV oberhalb des Fermi - Niveaus. (Das Auftrittspotential des gemessenen $Fe(L_3)$ - Peaks lag ebenfalls 1 eV höher als die Schwellenergie des $2 p_{3/2}$ - XPS - Peaks!) Bringt man die Auftrittspotentiale beider berechneter Peaks zur Deckung und "glättet" den Ni - Peak schließlich noch derart, daß die energetische Lage des Maximums (wie im gemessenen Fall) die Breite des Ni - Peaks (Definition s.S. 26) halbiert, erkennt man auch den langsameren Anstieg der niederenergetischen Peakflanke beim Eisen in Übereinstimmung mit den gemessenen Signalen von Abb. 70.1 . Verantwortlich dafür ist n i c h t der endliche Anstieg der Zustandsdichte bis zum Maximum des Minoritätsbandes (im Gegensatz zur vergleichsweise unendlich steilen Kante am Fermi - Niveau des Nickelbandes). Denn schon mit einer einfachen Modellrechnung kann gezeigt werden, daß allein die Tatsache, daß der Anstieg der Zustandsdichte erst oberhalb von E_F stattfindet, einen entsprechend unsymmetrischen APS - Peak liefert (selbst dann, wenn dieser Anstieg unendlich steil ist). Voraussetzung ist nur, daß die Zustandsdichte zwischen E_F und dem steilen Anstieg nicht Null ist. Abb. 73.1 re-

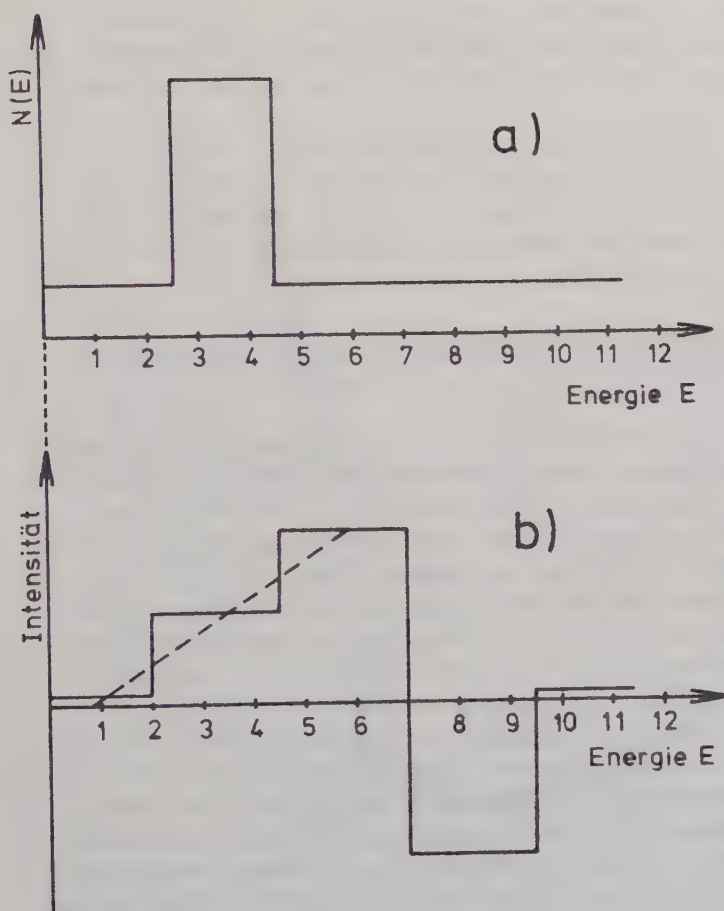


Abb.73.1 Berechnetes, schematisches APS-Signal (b) auf der Basis der oben angenommenen Zustandsdichteverteilung $N(E)$ (a). - Langsamer Peakanstieg gestrichelt.

präsentiert diese Verhältnisse am Eisen. Der berechnete APS - Peak zeigt einen langsameren Anstieg der niederenergetischen Flanke als Abfall der hochenergetischen Flanke.

Für einen Anstieg der Zustandsdichte erst oberhalb des Fermi - Niveaus beim Eisen spricht auch die Form der Röntgenkontinuums - Isochromate von Turtle und Liefeld (Lit. 95), die unmittelbar die unbesetzte Zustandsdichteverteilung veranschaulicht.

4.1.2. Temperaturabhängigkeit des $L_{2,3}$ - APS - Spektrums von Nickel

Form und Intensität des Nickel - APS - Spektrums sind mit der Bandstruktur des unbesetzten Leitungsbandes korreliert (vergl. Abschnitt 4.1.1.2.1.). Hierbei ist einmal die Schärfe der Fermi - Kante eine Funktion der Temperatur. Diesen Effekt jedoch mit APS festzustellen, ist angesichts der zu geringen Auflösung aussichtslos. Andererseits sollte nach dem Wohlfarth - Stoner - Modell für den Ferromagnetismus des Nickels auch die Aufspaltung in die beiden Spin - Subbänder mit steigender Temperatur abnehmen. Oberhalb der Curie - Temperatur von 358°C sollten beide Teilbänder zur Deckung kommen. Jeder Zustand (besetzt oder unbesetzt) ist dann zweifach entartet und kann zwei Elektronen unterschiedlicher Spinrichtung aufnehmen. Wenn nach diesem Bild die beiden Spinbänder als Funktion der Temperatur relativ zum Fermi - Niveau verschoben werden, sollte damit eine Veränderung von $N(E_F)$ und der Zustandsdichteverteilung oberhalb der Fermi - Kante verbunden sein.

4.1.2.1. Experimentelles

Die Untersuchungen wurden an einer einkristallinen, nicht - orientierten Nickelprobe von 22 mm Durchmesser und 2 mm Dicke durchgeführt, die entsprechend Abb. 75.1 als Frontscheibe eines "Heiztöpfchens" montiert war. In das Heiz-

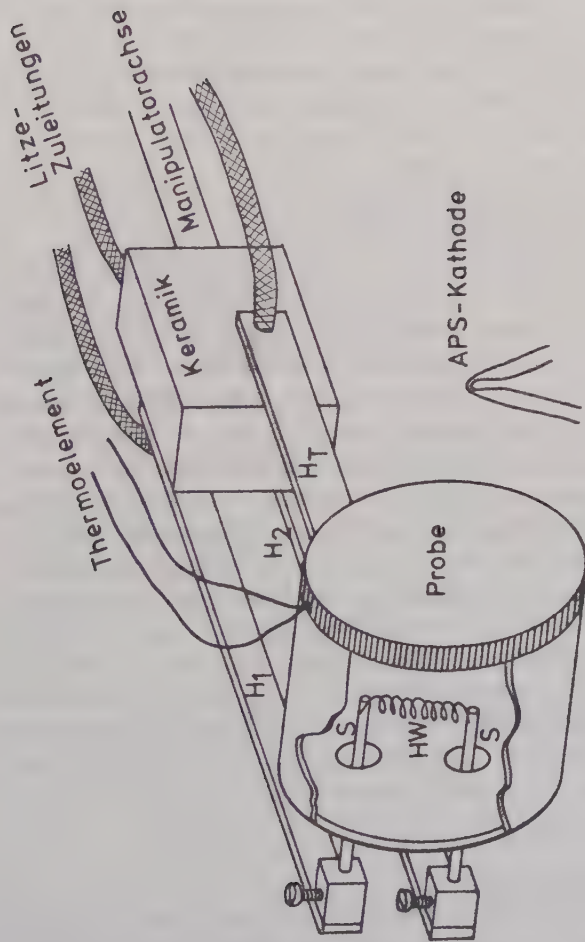


Abb. 75.1 Heizhalterung der Nickelprobe zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des $\text{Ni}(\text{L}_3)$ -Signals.

töpfchen ragten von hinten freistehend zwei Steher (S) als Zuführungen zur Heizwendel (HW). Sowohl die Halterung (HT) des Heiztöpfchens als auch die Zuführungen zur Heizwendel ($H_{1,2}$) waren mit einer Keramikscheibe gegeneinander und gegen die UHV - Kammer isoliert an der Achse einer Drehdurchführung angebracht. 20 Amp - Kupferlitze mit hochflexibler Refrasil - Isolierung (Quarzgewebes Schlauch) verband innerhalb der UHV - Kammer die Kontakte von Heiztöpfchen und Heizwendel mit eingeschweißten Stromdurchführungen am Manipulator der Apparatur 3. Die Messungen fanden in dieser kleinen Apparatur statt, als diese noch nicht mit dem in Abschnitt 3.2.4. beschriebenen Miniatur - Auger - Spektrometer versehen war. Die vorgereinigte Probe wurde im UHV bei $\sim 800^\circ\text{C}$ entgast bis der Druck auf 5×10^{-9} Torr gesunken war. Hierbei erfolgte die Probenheizung wie später bei den APS - Messungen durch rückwärtigen Elektronenbeschuss aus der Heizwendel (HW). Probe einschließlich Heiztöpfchen wurden zum Entgasen auf +1kV, die Heizwendel auf Erdpotential gelegt. Während der späteren APS - Messungen bei verschiedenen Temperaturen war das Probenmeßpotential gleichzeitig die Saugspannung für das rückwärtige Elektronenbombardement. Das Heiztöpfchen erfüllte die Funktion einer elektrischen Abschirmung. Die Probentemperatur konnte über das Pt/PtRh - Thermoelement gemessen und effektiv auf $\pm 1^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden. Die während des Durchlaufs eines APS - Spektrums um 30 V steigende Saugspannung hatte nur einen verschwindenden Einfluß auf die Temperaturkonstanz der Probe. - Die entgaste Probe wurde 25 Stunden mit Argonionen beschossen (400 eV, $5\mu\text{A}$) und dann den APS - Messungen zugeführt.

4.1.2.2. Meßergebnisse

Bei 17 verschiedenen Temperaturen im Bereich von 192°C bis 452°C wurden je wenigstens 5 APS - Spektren aufgenommen. Je nach Meßtemperatur kann eine unterschiedliche, geringfügige Kohlenstoffkontamination der Oberfläche nicht aus-

geschlossen werden. In ihrer äußeren Gesamtform waren alle Spektren identisch (s. Abb. 53.2). Eine genaue Auswertung ergab im einzelnen die folgenden Resultate:

- 1.) Die Aufttrittspotentiale und Breiten der Peaks L_3 und L_2 bleiben über den gesamten Temperaturbereich konstant. Insbesondere zeigt sich keinerlei auffällige Änderung im Bereich der Curie - Temperatur. Abb. 78.1,2 zeigt die Meßwerte für das L_3 - Signal.
- 2.) Die Auswertung der positiven Peakhöhen läßt im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Temperaturabhängigkeit erkennen. Insbesondere fehlt wiederum jede Anomalie am Curie - Punkt. (Mit fortschreitender Meßdauer schien die Höhe des L_3 - Signals etwas zu sinken.)

Das Verhältnis der positiven Peakhöhen L_3/L_2 ist im gesamten Temperaturbereich konstant.

- 3.) In Abb. 79.1 sind die energetischen Abstände der beiden Verlustpeaks A und B vom L_3 - Hauptsignal (gemessen zwischen den Peakmaxima) als Funktion der Temperatur dargestellt. Durch die ohnehin nur mäßig streuenden Meßpunkte wurden Ausgleichsgeraden gelegt, die die folgenden Gradienten ergeben:

$$\frac{(A - L_3)}{T} = - 0,6 \times 10^{-3} \text{ eV/grad}$$

$$\frac{(B - L_3)}{T} = - 1,4 \times 10^{-3} \text{ eV/grad.}$$

(Die Energiedifferenz zwischen dem Maximum und dem Aufttrittspotential des L_3 - Peaks bleibt dabei im gesamten Bereich konstant.)

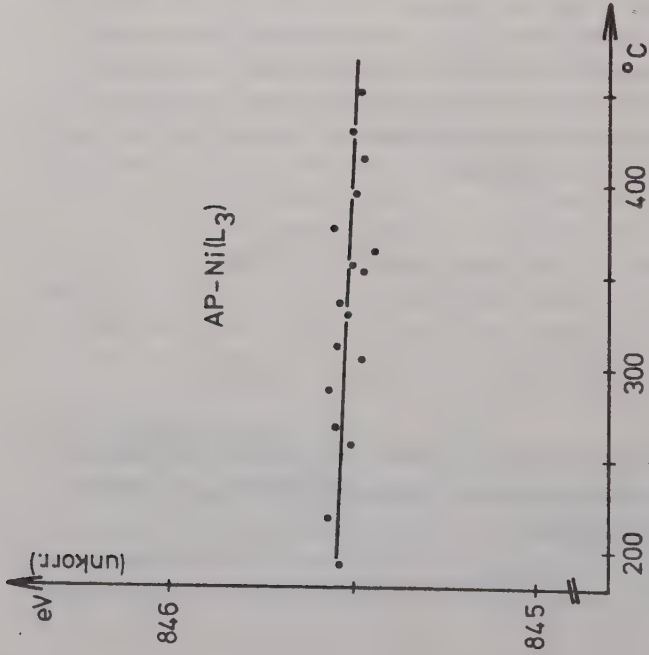


Abb. 78.1 Temperaturabhängigkeit
des Auftretspotentials
des $\text{Ni}(\text{L}_3)$ -Signals.

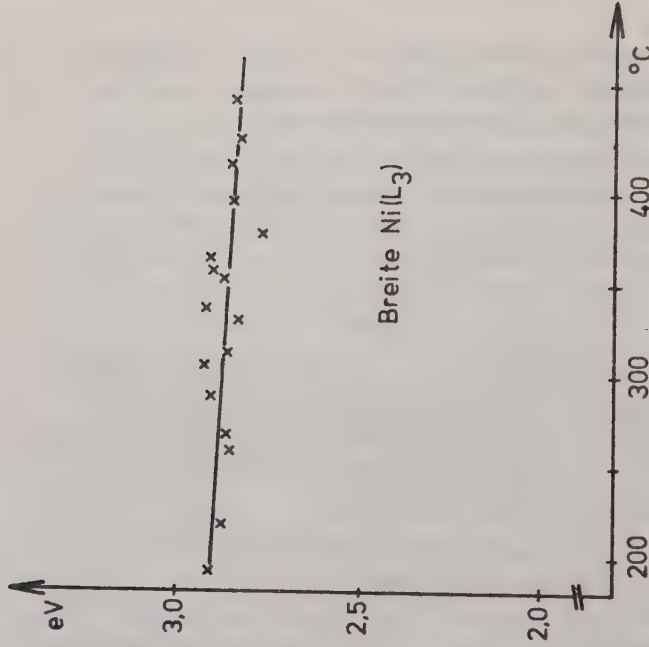


Abb. 78.2 Temperaturabhängigkeit
der Breite des $\text{Ni}(\text{L}_3)$ -Peaks

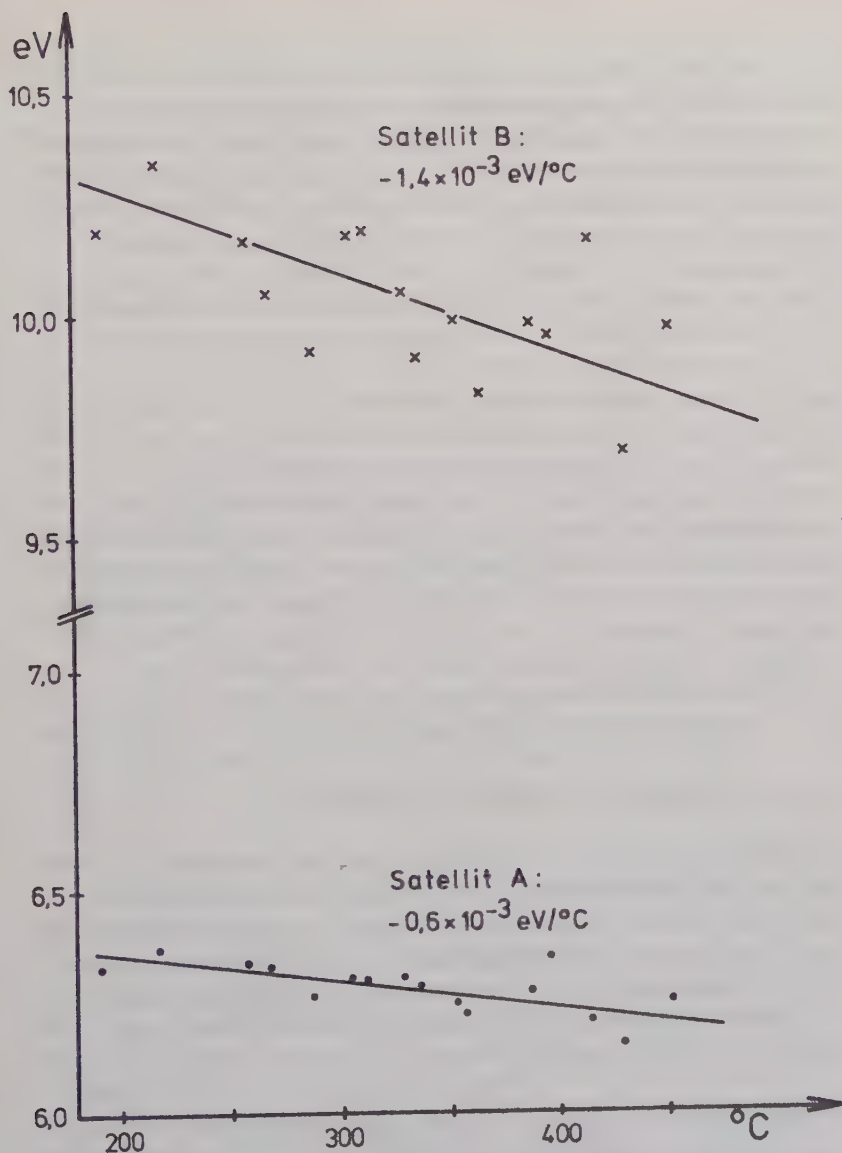


Abb. 79.1 Temperaturabhängigkeit der Energiedifferenzen der Satelliten A und B zum L_3 -Peak im Spektrum des reinen Nickels.

Schließlich wurde auch die Gegenprobe unternommen: Bei konstanter Beschleunigungsspannung der Primärelektronen entsprechend dem Maximum des L_3 - Peaks wurde durch Verminderung der Heizleistung die Proben temperatur sehr langsam gesenkt. Die Intensität des Lock - In - Signals blieb dabei im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Die Schwankungen der Anregungsspannung (FLUKE 415 B) wurden fortlaufend kontrolliert und waren $< 0,1$ eV, was im Bereich des Peakmaximums Intensitätsänderungen von weniger als 3 % verursacht.

Es ist unwahrscheinlich, daß die Proben oberflächlich (möglicherweise abweichend von der mit dem Thermoelement makroskopisch bestimmten Temperatur) stationär schon allein durch die Anodenverlustleistung (1mA, 850V) eine Temperatur oberhalb der Curie - Temperatur erreichte. Trotzdem wurden sicherheitshalber APS - Spektren auch bei zwei (makroskopischen) Temperaturen hinreichend weit oberhalb und unterhalb der Curie - Temperatur (450 °C und 50 °C) mit nur 150 μ A angeregt. Selbst an dieser Grenze der apparativen Empfindlichkeit konnten keine signifikanten Intensitätsunterschiede am L_3 - Peak festgestellt werden.

4.1.2.3. Vergleich mit anderen Meßergebnissen

Rowe und Tracy (Lit. 96, 97) haben Lage und Breite des besetzten 3d - Bandes zwischen 100 °C und 400 °C mittels Photoelektronen - Spektroskopie studiert. Sowohl die energetische Lage des 3d - Bandmaximums als auch die Breite des 3d - Emissionspeaks zeigen am Curie - Punkt sprunghafte Veränderungen. Das 3d - Maximum wurde um 45 meV zu höherer Energie verschoben.

Legt man ein Valenzband für Nickel entsprechend Abb. 107.1a zugrunde, wie es z.B. mit XPS erhalten wird (Lit. z.B. 26) und verschiebt das Maximum um 45 meV in Richtung Fermi - Kante, sollte als Folge des sehr steilen Abfalls der hochenergetischen Flanke des Valenzbandes eine starke Änderung

der Zustandsdichte am Fermi - Niveau stattfinden. Da nach Gl. 21.5 die Höhe eines APS - Peaks sogar mit $N^2(E_F)$ variieren sollte, wäre somit bei T_C nach grober Schätzung eine Änderung der APS - Peakhöhe von wenigstens 20% zu erwarten. Diese Erwartung wurde durch die APS - Resultate nicht bestätigt.

Heimann und Hölzl (Lit. 84, 85) haben charakteristische Energieverlust - Spektren einer Ni(111) - Oberfläche im Bereich von 200 bis 700 °C aufgenommen. Während das Oberflächenplasmon (8,1 eV) keinerlei Temperaturgang zeigt, nimmt die Energie des Volumenplasmons (19,1 eV bei 200 °C) mit $-1,7 \times 10^{-3}$ eV/grd ab und zeigt darüberhinaus im Bereich von T_C eine Unstetigkeit. Wenn die APS - Resultate auch keinerlei Unstetigkeit am Curie - Punkt ergaben, variiert auch hier die Energie der beiden Satellitenpeaks A und B relativ zum L_3 - Signal mit der Temperatur in der gleichen Größenordnung.

Messungen des Temperaturkoeffizienten der Elektronenaustrittsarbeit von Nickel von Christmann, Ertl und Schober (Lit. 98) zeigen ebenfalls keinerlei unstetiges Verhalten der elektronischen Eigenschaften am Curie - Punkt.

Nach Liebermann et al. (Lit. 99, 100) sollen Eisen, Nickel und Kobalt in den obersten Atomlagen unmagnetisch sein. Bei Nickel (elektrolytisch abgeschieden) sollten bei 200 °C (entspricht der Temperatur während APS - Messung!) die ersten 5 - 6 Atomlagen eine "magnetisch tote" Schicht bilden. Als Interpretation für diesen Effekt geben die Autoren an, daß die freien 3d - Zustände durch 4s - Elektronen aufgefüllt sein sollen. Bandstrukturberechnungen für die Oberfläche von ferromagnetischem Nickel von Levin, Liebsch und Bennemann (Lit. 101) erklären die "magnetisch tote" Grenzschicht durch eine energetische Absenkung des 3d - Bandes im Oberflächenbereich. Dadurch wird auch hier das 3d_z - Band vollkommen aufgefüllt.

Unter der Annahme von 5 unmagnetischen Atomlagen an der Oberfläche einer Nickelprobe und einer Gitterkonstanten von $3,52 \text{ \AA}$ sollten im Bereich der Informationstiefe von APS ($\sim 20 \text{ \AA}$ bei 850 eV) nahezu sämtliche d - Lücken aufgefüllt sein. Der ausgeprägte Nickel - APS - Peak und seine temperaturunabhängige Höhe (im Einklang mit der Bandstruktur für das Nickelvolumen mit einer ausgeprägten $3d$ - Lücke im Minoritätsband, vergl. Abschnitt 4.1.1.2.1.) sprechen gegen diese Deutung.

Als mögliche Erklärungen für die bestehenden Diskrepanzen bieten sich an:

a.) Bei Annahme einer tatsächlich existierenden unmagnetischen Oberflächenschicht ohne freie Zustände im $3d$ - Band müßte APS eine erheblich größere Informationstiefe als $20 \text{ \AA}$ besitzen, so daß Änderungen in den ersten 5 - 6 Atomlagen nicht ins Gewicht fallen. Dies ist nach einem Vergleich der Nachweisempfindlichkeit von APS und AES (z.B. für Nickel in den Nickelferriten, vergl. S. 146) auszuschließen.

b.) Die magnetisch tote Oberflächenschicht ist gar nicht existent, wie es z.B. Shinjo et al. (Lit. 102) vertreten. Die temperaturunabhängige Höhe des L_3 - APS - Peaks von Nickel ließe sich dann damit erklären, daß der Maximalwert der unbesetzten $3d$ - Zustandsdichte konstant bleibt und sowohl im ferro- als auch im paramagnetischen Nickel am oder unmittelbar oberhalb des Fermi - Niveaus liegt. Z.B. stellen Pierce und Spicer (Lit. 103) aufgrund fehlender Peakverschiebungen in ihren UPS - Spektren von ferro- und paramagnetischem Nickel die Aufhebung der Spinband - Aufspaltung oberhalb T_C in Frage.

Im Falle des Eisens hatte eine Deutung der Meßergebnisse auf der Basis des einfachen Bandmodells von Abb. 25.1 zu Widersprüchen geführt, während Einklang mit detaillierten Berechnungen für die Bandstruktur des ferromagnetischen Eisens erzielt werden konnte. Im Falle von Nickel erfor-

derten die bisherigen APS - Resultate von Abschnitt 4.1.1. noch keine Unterscheidung zwischen einfachem Bandmodell (Abb. 25.1) und ferromagnetischer Aufspaltung, da hier das Minoritätsband sehr schmal ist und unmittelbar am Fermi - Niveau liegt. Die zusätzlichen Befunde über die Temperatur u n abhängigkeit des L_3 - Peaks favorisieren dagegen im Einklang mit Absatz b.) (s.o.) wiederum die Berücksichtigung der ferromagnetischen Spinband - Aufspaltung.

4.1.3. Kupfer (einschließlich Oxydation)

Abb. 84.1 zeigt das Auger - Spektrum einer reinen Cu - Oberfläche. (Reinigung siehe CuNi - Legierungen auf Seite 160.) Der niederenergetische Peak ist deutlich aufgespalten. (Die Intensitäten von Gesamtspektrum und niederenergetischem Peak passen hier nicht zusammen, da beide unter sehr verschiedenen Meßbedingungen registriert wurden!) (Lit. 65)

Das APS - L_3 - Spektrum dieser Oberfläche (Abb. 84.2) unterscheidet sich vollkommen von denen von Eisen und Nickel. Nur mit Anwendung einer erhöhten Modulationsspannung von $2 V_{pp}$ konnte bei $931 \pm 0,5$ eV eine schwache Stufe für die Anregung der Cu - $2 p_{3/2}$ - Elektronen registriert werden, der ebenso reproduzierbar bei 4 und 8 eV höherer Energie zwei weitere, niedrigere Intensitätsstufen folgen. Nach Umrechnung auf gleiche Meßbedingungen verhält sich die Intensität des Cu(L_3) - Signals zu denen von Nickel und Eisen wie Cu : Ni : Fe = 1 : 17,9 : 40,9. Das Auftrittspotential der L_3 - Schwelle deckt sich mit XPS - Daten (Lit. 104). Die zusätzlichen Stufen bei 935 eV und 939 eV sind auch in der Bremsstrahlungsisochromate von Turtle und Liefeld (Lit. 95).

Die geringe Intensität und die völlig andersartige Form der Cu - Schwelle im Vergleich zu Nickel und Eisen erklärt sich aus der Tatsache, daß im Kupfer das $3d$ - Band vollständig besetzt ist (Lit. 105, 91, 36). Anregung von $2 p$ - Elektro-

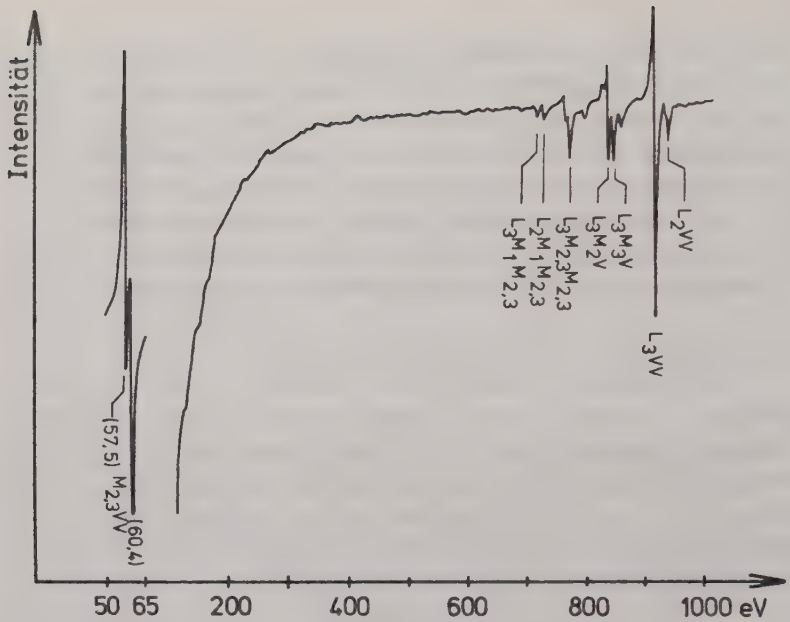


Abb. 84.1 AES-Spektrum einer reinen Kupferoberfläche

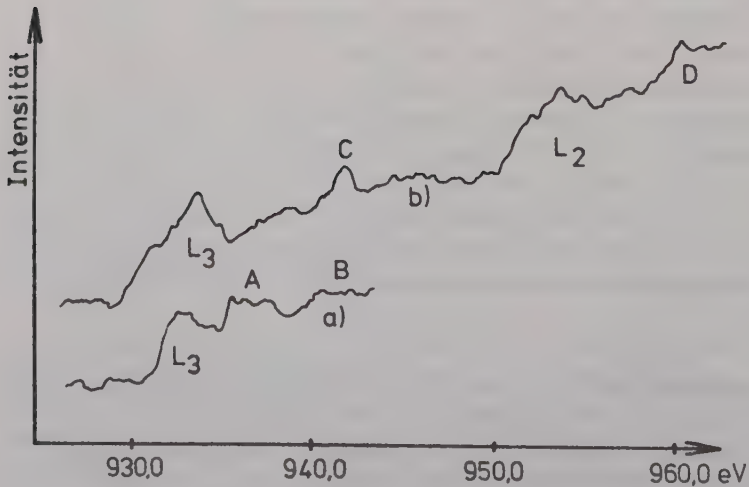


Abb. 84.2 APS-L-Spektrum einer reinen (a) bzw. oxydierten (b) Cu-Oberfläche.

nen findet daher nur in das unbesetzte 4s - Band niedriger und kaum variierender Zustandsdichte statt. (s. auch Lit.20)

Die Oxydation der einkristallinen Kupferprobe bei 350 °C und schließlich $1,6 \times 10^6$ L ergab, wenn auch nicht wie von Tracy (Lit. 11) an Cu - Filmen erhaltene "dramatische", so doch deutliche Veränderungen des L_3 - APS - Spektrums. Eine Verschiebung des Auftrittspotentials kann infolge des ungünstigen Signal - Rausch - Verhältnisses nicht festgestellt werden. Die Intensität der $Cu(L_3)$ - Schwelle hat jedoch zugenommen und es ist nur noch eine Folgestufe 10 eV oberhalb von L_3 auszumachen (Abb. 84.2 Kurve b). Nach Tracy verursacht Tempern eines aufgedampften, sauberen Cu - Films bei 500 °C und Restgasdruck von 5×10^{-10} Torr eine starke Veränderung der $Cu(L_3)$ - Schwelle und die Ausbildung eines scharfen Peaks etwa 10 eV oberhalb von L_3 . Auger - Spektren zeigten danach u.a. Kohlenstoff und Schwefel an. Der Unterschied in der Deutlichkeit des Effektes gegenüber dem eigenen Befund an einkristallinem Kupfer dürfte an der erheblich höheren Reaktivität von aufgedampften Filmen liegen.

Im niederenergetischen Auger - Spektrum ergibt sich als Folge der Oxydation im Gegensatz zu Eisen und Nickel keine Formänderung. Das ganze Spektrum erfährt lediglich eine gleichmäßige Verschiebung um 2 eV zu niedriger Energie.

4.2. Oxydation von Nickel und Eisen

4.2.1. Oxydation von Nickel (Lit. 38)

4.2.1.1. Experimentelle Durchführung

Die bereits in Abschnitt 4.1.1.1. beschriebenen Nickeleinkristalle und polykristallinen Nickelbleche wurden in der Apparatur 3 unter UHV - Bedingungen oxydiert. Dazu wurden die Proben von hinten mit Elektronenbeschuss auf 500 °C

(im Falle der Folien) bzw. 600 - 700 °C (Einkristalle) geheizt, dabei verschieden lange Zeiten einem Sauerstoffdruck von 2×10^{-5} Torr ausgesetzt und nach dem Abpumpen abschließend kurzzeitig bei gleicher Temperatur nachgetempert. Der Fortgang der Oxydation konnte qualitativ mit AES verfolgt werden. Erst wenn der Druck unter 5×10^{-8} Torr gefallen war, wurde mit der Aufnahme von APS - Spektren begonnen. Um dabei die thermische Belastung der Probe möglichst niedrig zu halten, betrug der Primärstrahlstrom nur 500 μ A. Trotzdem zeigte das Thermoelement bei der erforderlichen Beschleunigungsspannung von 850 V noch eine Temperatur von 150 °C an der Rückseite der Probe an. Nennenswerte Veränderungen dadurch am Zustand der Probe konnten während der Dauer einer Messung nicht festgestellt werden. Thermische Zersetzung von Nickeloxid ist nach Larkins und Fensham (Lit. 106) erst oberhalb von 350 °C zu erwarten.

Durch Blindversuche wurde sichergestellt, daß Sauerstoffbelegung der Photokathode keinen Einfluß auf Form und Intensität der APS - Signale hat. Lediglich bei zu schlechtem Restgasdruck nahm das Signal - Rausch - Verhältnis merklich ab (vergl. S. 14). Austrittsarbeitsänderungen (als Folge von Sauerstoffbelegung) der Probe gehen nicht in die Messung ein (vergl. S. 26), und sind auch von seiten der Wolfram - Glühkathode wegen der hohen Temperatur nicht zu erwarten

4.2.1.2. Meßergebnisse

Abb. 87.1 zeigt die $L_{2,3}$ - APS - Spektren eines reinen (Spektrum a) und sukzessive oxydierten polykristallinen Nickelbleches (Spektren b - g). Bei dem angewendeten Sauerstoffpartialdruck von 2×10^{-5} Torr genügt es nach Müller und Benninghoven (Lit. 107), die Dosis (Druck $\times$ Zeit) anzugeben. Im vorliegenden Fall wurde bei 1,35 Torr sec O_2 der Endzustand der Oxydation erreicht; weitere Sauerstoffbehandlung veränderte das Spektrum g nicht mehr. - Abb. 88.1 zeigt die

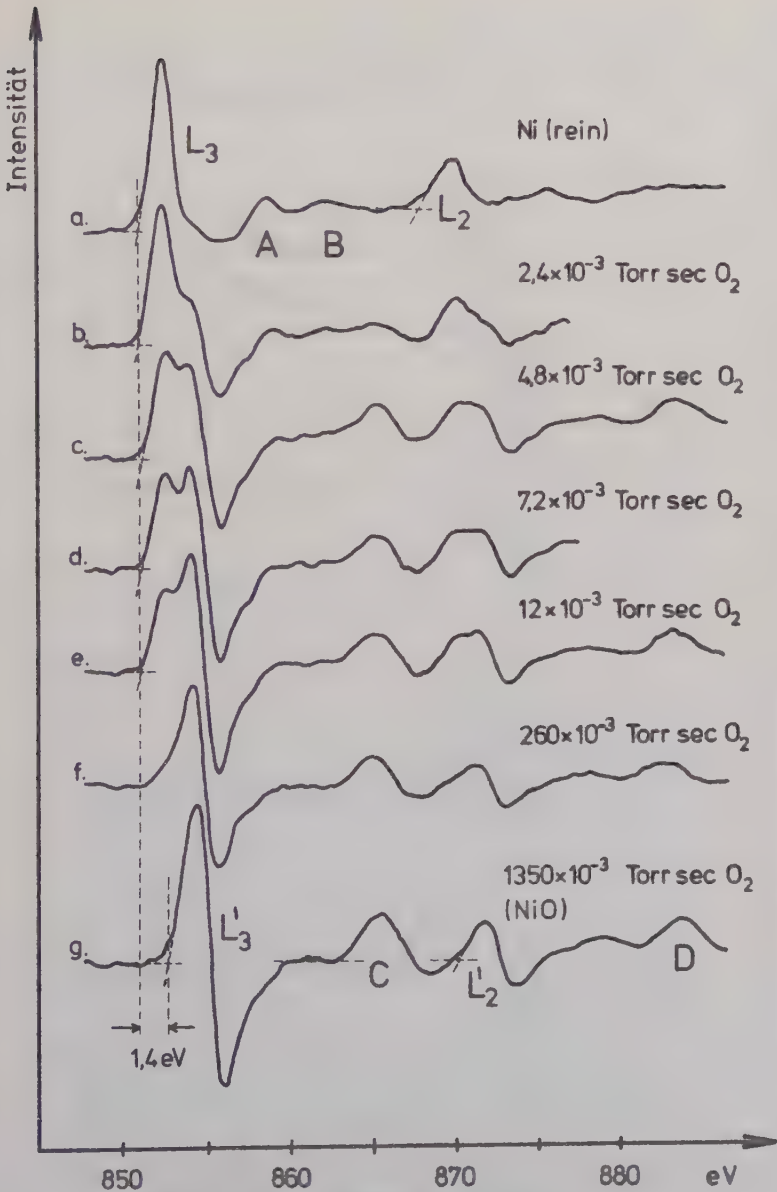


Abb. 87.1 APS-L₂₃-Spektren einer reinen (a) bzw. sukzessive anoxydierten (b - g) Nickel-Oberfläche.

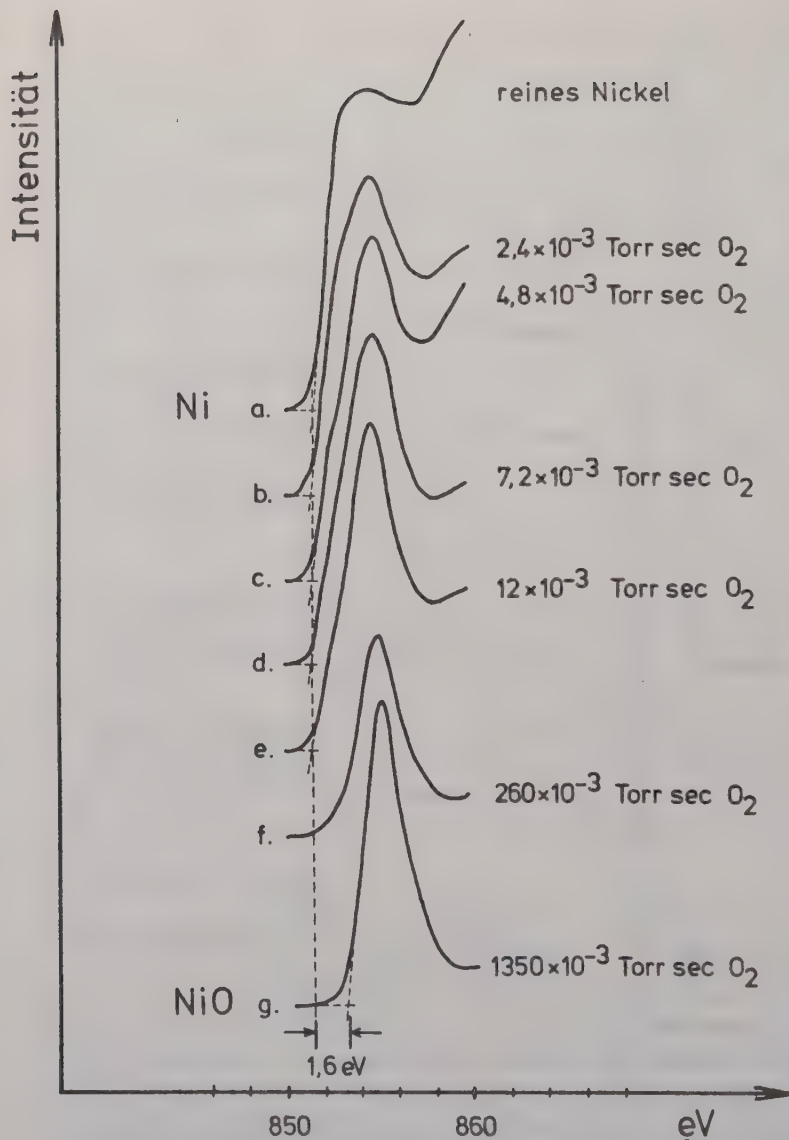


Abb. 88.1 Integrierte L_3 -Peaks der in Abb.87.1 wiedergegebenen APS-Spektren.

zu den Spektren a - g gehörigen, durch graphische Integration erhaltenen kombinierten Zustandsdichten entsprechend Gl. 20.1.

Obwohl bekannt ist, daß Nickel über das stöchiometrische NiO hinaus verschiedene Mengen Sauerstoff bis hin zu Ni_2O_3 aufnehmen kann (Lit. 108), ließ sich der durch Spektrum g charakterisierte Endzustand als NiO identifizieren:

- 1.) Nach Beendigung der Messungen wurden von der schwarz - grün angelaufenen Oberfläche Beugungsbilder streifend einfallender, hochenergetischer Elektronen aufgenommen, Abb. 90.1. Daraus errechnete sich eine Gitterkonstante von $d = 4,153 \pm 0,043 \text{ \AA}$. Dieser Wert deckt sich im Rahmen des Meßfehlers mit dem für reines NiO ($d = 4,17$, (Lit. 108)). Der relativ große Meßfehler erklärt sich aus der ungenauen Festlegung des Auftreffpunktes der unter einem Winkel von nur 2° (gegen die Oberfläche gemessen) einfallenden Primärelektronen und der damit variierenden Kameralänge.
- 2.) Nach Mitoff (Lit. 109, siehe auch 110) erhält man u.a. aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von NiO die Zahl der Nickelfehlstellen als Funktion von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur:

$$\frac{\text{Ni}\square}{\text{NiO}} = 0,11 P_{\text{O}_2}^{1/6} \exp (-17800/RT).$$

Wegen: $1/2 \text{O}_{2(\text{g})} + 2 \text{Ni}^{2+} = \text{O}^{2-} + 2 \text{Ni}^{3+} + \text{Ni}\square$

gilt: $[\text{Ni}^{3+}] = 2[\text{Ni}\square]$,

so daß:

$$\frac{\text{Ni}^{3+}}{\text{NiO}} = 2 \times 0,11 \times P_{\text{O}_2}^{1/6} \exp (-17800/RT),$$

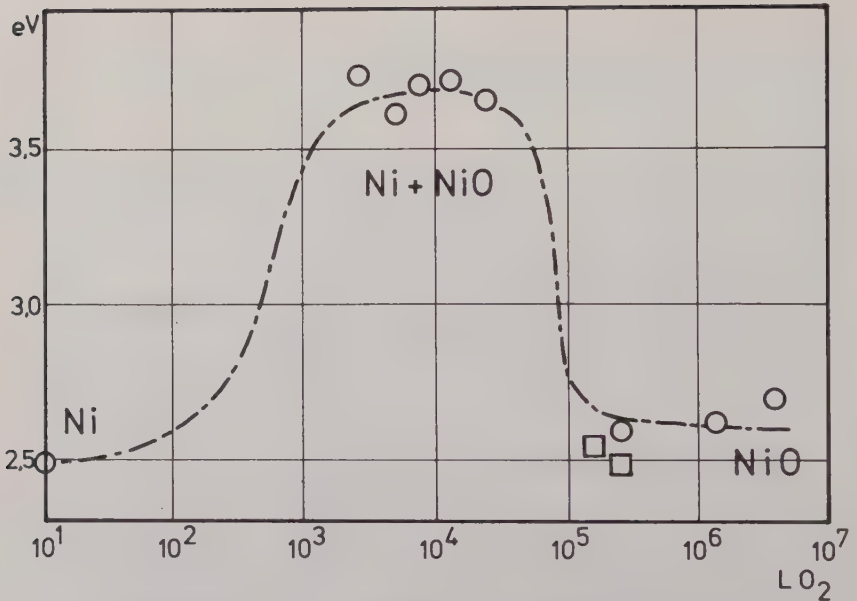


Abb.90.2 Breite des L_3L_3' -Signals von Ni als Funktion der Sauerstoffdosis

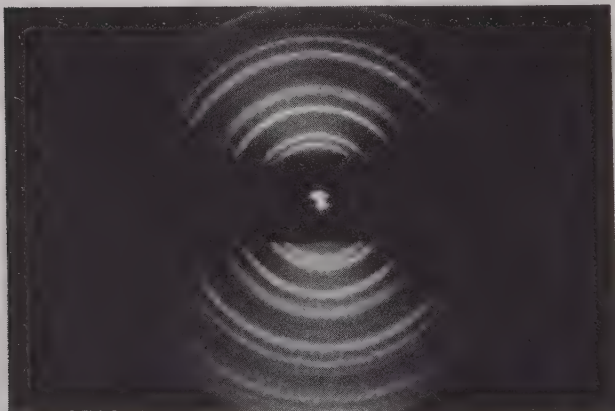


Abb. 90.1 Beugungsbild hochenergetischer Elektronen von NiO ($a = 4,153 \pm 0,043 \text{ \AA}$)

wobei P_{O_2} in atm und R in cal/grd mol einzusetzen sind.
Für den vorliegenden Fall erhält man danach bei 2×10^{-5}
Torr = $2,63 \times 10^{-8}$ atm und $T = 800$ °K:

$$\frac{Ni^{3+}}{NiO} = 2 \times 10^{-7}$$

Weniger als ein ppm der Nickelatome liegt somit in der höheren Oxydationsstufe vor. Ein Einfluß auf das Meßergebnis ist nicht zu erwarten.

Gleichwohl schließen Kim und Winograd (Lit. 86) aus XPS - Ergebnissen, daß Ni_2O_3 bevorzugt bei tiefen Temperaturen und einem Sauerstoffdruck von 100 Torr als Oberflächen - Defektstruktur existiert, und sich im Vergleich zu NiO in Form deutlich höherer Bindungsenergien für die $2 p_{3/2}$ - Elektronen vom Nickel und die $1s$ - Elektronen vom Sauerstoff zu erkennen gibt. Müller und Benninghoven (Lit. 111) finden aus SIMS - Messungen, daß oberflächliches Nickeloxid bereits oberhalb 10^{-3} Torr sec O_2 aus zwei Phasen bestehen soll. Die vorliegenden APS - Spektren sind einschließlich der jeweiligen Sauerstoffdosen nahezu identisch mit denen von Anderson et al. (Lit. 12). Sie bieten tatsächlich keinen Hinweis auf eine andere Oxydationsstufe als NiO.

Gerade der sukzessive Übergang vom metallischen Nickel zum Nickeloxid gibt aufschlußreiche Information über die elektronischen Veränderungen des Nickels hierbei:

- 1.) Der L_3 - Peak des metallischen Nickels wird nicht verschoben. Vielmehr kann nach sukzessiver Oxydation bei etwas höherer Energie deutlich ein neuer Peak L_3' aufgelöst werden, der schließlich im Endzustand den ursprünglichen L_3 - Peak vollkommen verdrängt hat. Er zeigt nahezu gleichstarken Positiv- und Negativausschlag und sein

Auftrittspotential liegt $1,4 \pm 0,2$ eV höher als das des L_3 - Signals.

- 2.) Völlig analoge Veränderungen erfährt der L_2 - Peak, der schließlich durch einen neuen Peak L_2' ersetzt wird. Dieser weist wiederum deutlichen Positiv- und Negativ-ausschlag auf und liefert eine um etwa 1,5 eV höhere Bindungsenergie der $2 p_{1/2}$ - Elektronen.
- 3.) Die mit A und B bezeichneten Satellitenpeaks im Spektrum des reinen Nickels nehmen mit fortschreitender Oxydation ab und fehlen im Oxid völlig. Stattdessen bilden sich bei 865 eV und 883 eV die beiden neuen Peaks C und D aus. Der Peak C ist schließlich sogar intensiver als L_2' .
- 4.) Der Untergrund ist oberhalb des L_3' - Peaks weniger erhöht als nach dem $Ni(L_3)$ - Peak.

Tabelle 92.1 verzeichnet die Energiewerte sämtlicher Peaks von metallischem Nickel und Nickeloxid für die Auftrittspotentiale und/oder die Peakmaxima sowie die wichtigsten Energiedifferenzen. Alle Energiewerte sind bezüglich der Austrittsarbeit der Wolfram - APS - Kathode korrigiert.

Peak	met. Nickel		Nickeloxid		ΔAP	ΔMax
	AP	Max	AP	Max		
L_3	850,9	852,1	852,3	853,7	$1,4 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$
A		858,4	$\uparrow$ $=10,0$ $\downarrow$	$\uparrow$		
B		862,5		$=10,5$		
C				$\downarrow$ 864,2		
L_2	867,8	869,3	869,2	870,8	$1,4 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,3$
				$\uparrow$ $=11,5$ $\downarrow$		
D				882,5		

Tab. 92.1

In Abb. 93.1 ist das APS - Spektrum vom Sauerstoff in NiO wiedergegeben. Es ist identisch mit dem von Houston und

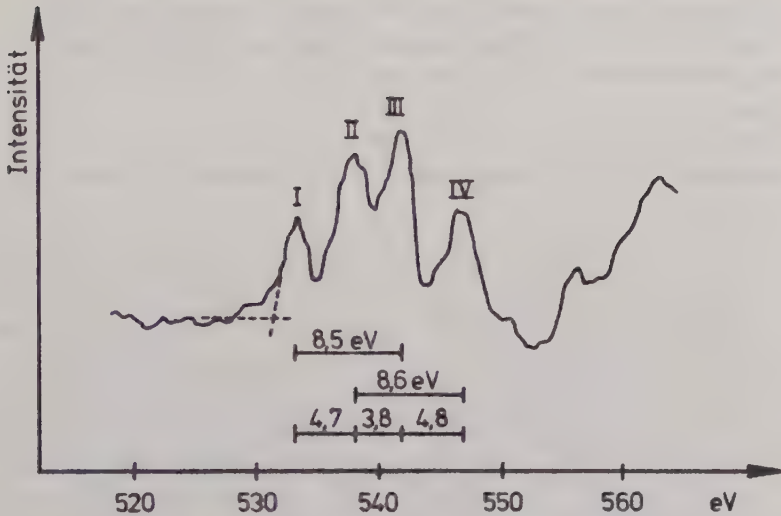


Abb.93.1 Sauerstoff-APS-Spektrum von Nickeloxid (NiO)

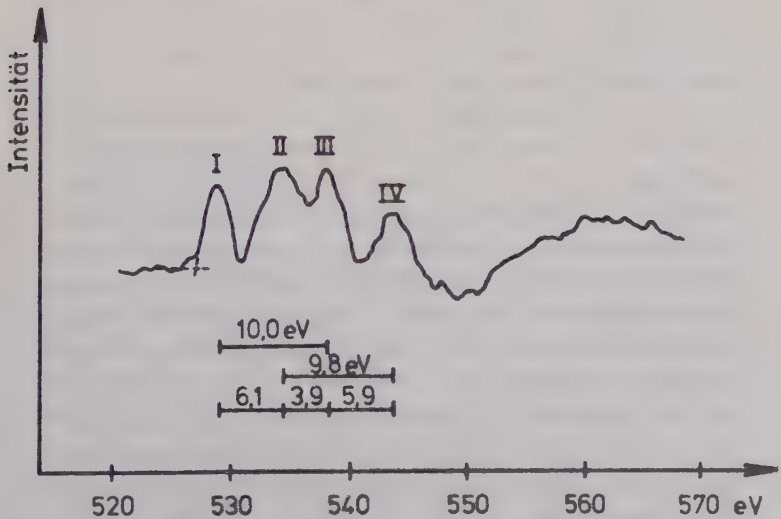


Abb.93.2 Sauerstoff-APS-Spektrum von Eisenoxid (Fe_3O_4)

Park (Lit. 112), aber erscheint besser aufgelöst als das von Anderson und Nyberg (Lit. 44). Das Auftrittspotential liegt bei 531,3 eV. Bemerkenswert erscheint die gleiche Energiedifferenz von 8,5 eV zwischen den Peaks I und III bzw. II und IV.

Auch die folgenden qualitativen Beobachtungen sind erwähnenswert:

- 1.) Das hier verwendete APS - Spektrometer auf der Basis einer einfachen V2A - Photokathode erwies sich als zu unempfindlich für geringe Sauerstoffbelegungen auf frischen Nickelproben. So konnte z.B. an einem Nickелеinkristallscheibchen bis etwa 6×10^{-3} Torr sec O_2 bei 600 - 700 °C keine signifikante Veränderung im Ni - 2 p - Spektrum festgestellt werden. (Polykristalline Bleche verhielten sich anders, s. 2.)). Im Gegensatz hierzu konnten Anderson et al. (Lit. 12, 44) mit einem erheblich verbesserten APS - Spektrometer (s.S.14) Sauerstoffsignale auf Eisen, Chrom und Titan bereits nach 10 L und auf Ni sogar nach 5 L ($L = 10^{-6}$ Torr sec) feststellen.
- 2.) Sowohl polykristalline Nickelbleche als auch eine einkristalline Nickelprobe, die nach erfolgter Oxydation durch Heizen, Reduktion mit H_2 und/oder Argonbeschuß gereinigt worden war, ließen sich erheblich leichter oxydieren. Dieser Befund ist plausibel und läßt sich quantitativ bestätigen durch die unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Oxydation von kaltbearbeitetem und getempertem (bzw. einkristallinem) Nickel, die nach Graham et al. (Lit. 113) 37 - 41 kcal/mol bzw. 54 kcal/mol betragen.
- 3.) Bei längerem Heizen auf über 200 °C bildete sich der metallische Zustand auf Kosten des Oxid - Peaks wieder zurück, wahrscheinlich durch Diffusion des Sauerstoffs ins Probeninnere (Lit. 114).

- 4.) In Abb. 90.2 ist aus Gründen der Analogie zur Oxydation des reinen Eisens (Abschnitt 4.2.2.) die Peakbreite des $\text{Ni}(\text{L}_3, \text{L}_3^1)$ - Signals als Funktion der Dosis aufgetragen. Sie durchläuft ein ausgeprägtes Maximum.

Bei einer Wiederholung der Nickeloxydation im Zusammenhang mit der Oxydation der FeNi - Legierungen (s.S. 143) konnten in der Apparatur 1 Auger - Spektren mit erheblich besserer Auflösung registriert werden. Die Abbildungen 96.1, 96.2 und 96.3 zeigen Auger - Signale der Nickel - $\text{M}_{2,3}\text{VV}$ -, L_3VV - und Sauerstoff - KVV - und - KL_1V - Übergänge mit stark gespreizter Energieskala. Nach Behandlung mit den angegebenen Sauerstoffdosen treten Verschiebungen der Peakminima auf, die in gleicher Richtung auch von Horgan und Dalins (Lit. 115) gefunden und diskutiert worden sind. Während die Größenordnung der Verschiebung beim Sauerstoff - Signal übereinstimmt, beobachten Horgan und Dalins bei einer Sauerstoff - Dosis von 14×10^3 L am $\text{Ni}(\text{M}_{2,3}\text{VV})$ - Peak jedoch nur eine Verschiebung von -2,3 eV und gar keine Verschiebung am $\text{Ni}(\text{L}_3\text{VV})$ - Signal, im Gegensatz zu -3,7 eV bzw. +1,4 eV wie sie hier erhalten wurden. Diese Diskrepanz kann nicht durch Aufladung der Probe erklärt werden, da die Abweichungen der entsprechenden Wertepaare gegensinnig sind.

4.2.1.3. Diskussion

Das APS - Spektrum des reinen Nickels ist in Abschnitt 4.1.1.2.1. gedeutet worden. Seine augenfälligste Veränderung als Folge der Oxydation ist die Ausbildung des neuen Peaks L_3^1 . Das Nickel erfährt also keine kontinuierliche elektronische Veränderung, sondern je nach Dauer der Sauerstoffbehandlung liegen unterschiedliche Anteile zweier diskreter Nickelzustände nebeneinander vor: Metallisches Nickel und zweiwertige Nickelkationen im NiO. Die Existenz einer zweiten Oxidphase (Lit. 111) wie z.B. Ni_2O_3 (Lit. 86) ist nicht zu bemerken. Vielmehr entspricht auch die gemessene Verschiebung zwischen metallischem Nickel und Ni^{2+}

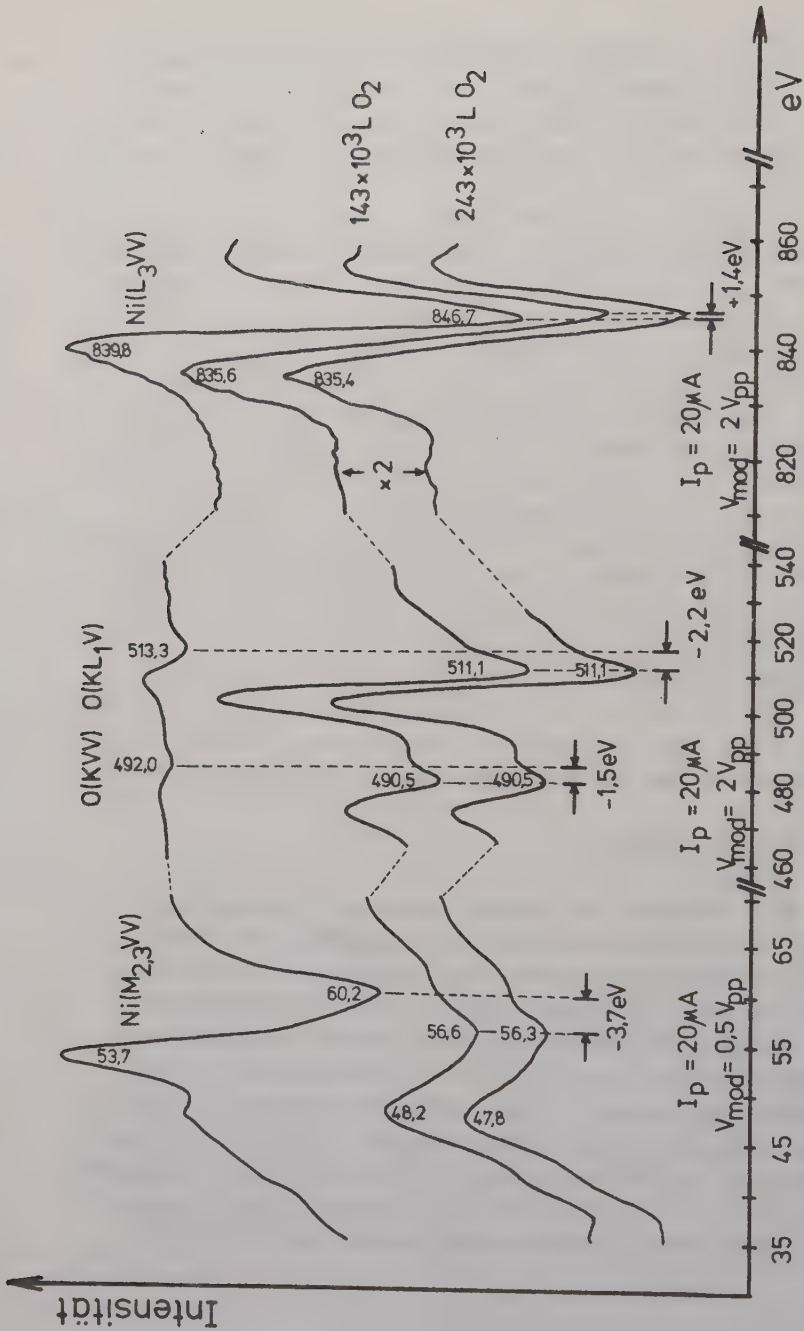


Abb. 96.1,2,3 Veränderung der Ni(M_{2,3}VV), Ni(L₃VV), O(KVV) und O(KL₁V)-Auger-Signale bei Oxydation einer Nickeloberfläche.

von $1,4 \pm 0,2$ eV gut dem Wert $1,6 \pm 0,1$ eV, den Kim und Wino-grad (Lit. 86) mit XPS für die NiO - Phase ermitteln, statt $2,9 \pm 0,1$ eV für Ni_2O_3 .

Die Veränderungen, die das APS - Spektrum durch Oxydation der Nickeloberfläche erfährt, lassen sich durch die unterschiedlichen Bandstrukturen von metallischem Nickel und Nickeloxid deuten. Abb. 98.1 stellt beide Bandmodelle gegenüber. Das linke Teilbild a gibt nochmals die elektronische Zustandsdichteverteilung des ferromagnetischen Nickels in der Nähe des Fermi - Niveaus wieder.

Die elektronische Struktur von NiO war Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen (z.B. Lit. 116, 117). Schwierigkeiten hierbei ergeben sich aufgrund der Tatsache, daß ein Teil der Valenzzustände normale delokalisierte Bänder bildet, die sich mit dem "Einelektronen" - Modell beschreiben lassen, während die 3d - Zustände des Nickelions streng lokalisiert sind. Wegen starker Korrelationseffekte ist auf sie die Einelektronen - Beschreibung nicht anwendbar. Adler und Feinleib (Lit. 116) tragen dieser Diskrepanz durch ein "gespaltenes" Bandstruktur - Modell für NiO Rechnung, wie es in Abb. 98.1b wiedergegeben ist. Links befinden sich die delokalisierten Zustände der Sauerstoff - 2p - und Nickel - 4s - Bänder. Rechts sind die lokalisierten 3d - Zustände eingezeichnet. Ergebnisse über die energetische Lage und Breite der einzelnen Niveaus und Bänder streuen in der Literatur. Es soll daher zunächst die Energieskala von NiO anhand neuerer Meßergebnisse festgelegt werden. Sie weicht geringfügig von der von Adler und Feinleib ab. Der Energie - Nullpunkt sei durch das Fermi - Niveau des metallischen Nickels bestimmt.

Im Nickeloxid sind die $3d^8$ - Zustände im Kristallfeld aufgespalten. Photoemissionsmessungen von Eastman und Cashion (Lit. 118) und Hüfner und Wertheim (Lit. 119, 120) legen das Maximum der b e s e t z t e n 3d - Elektronen - Ener-

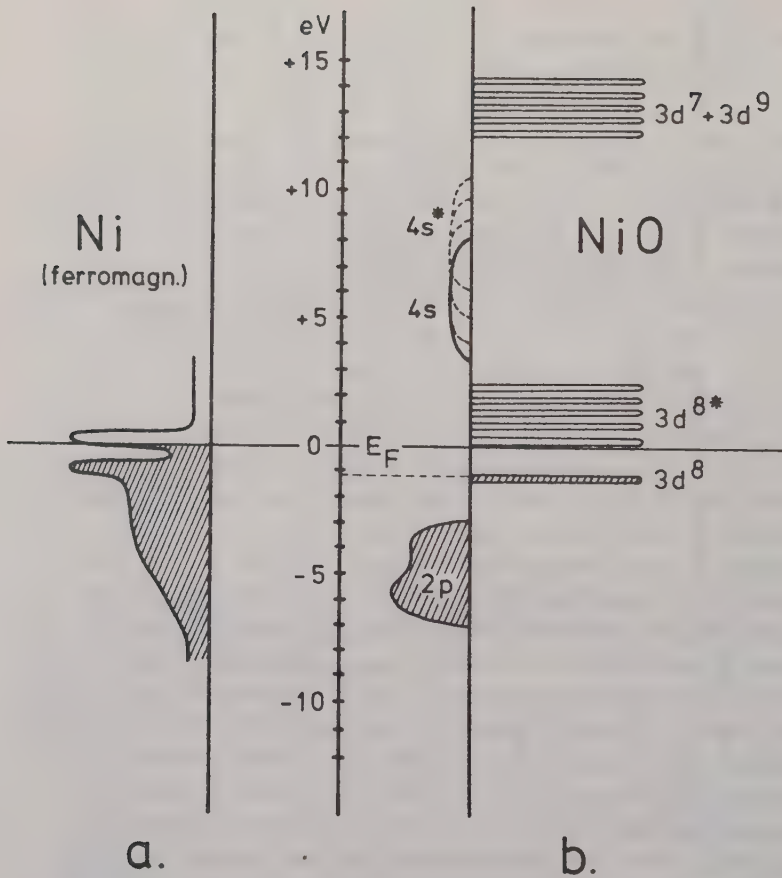


Abb.98.1 Bandstrukturmodelle für ferromagnetisches Nickel z.B. nach Wakoh (a) und Nickeloxid nach Adler & Feinleib (b).

gieverteilung im NiO bei ~ 1 eV fest. Reflektivitäts- und Absorptionsmessungen an reinem Nickeloxid sowie an Ni^{2+} -Ionen in MgO haben bis zu 7 $3d$ - Subbänder im Bereich von 0 bis 4 eV sichtbar gemacht (Lit. 121, 122, 123, 124), entsprechend der Anregung von $3d$ - Elektronen in freie $3d^*$ - Zustände. Bandstruktur - Berechnungen (Lit. 125, 126, 117) ergeben nicht nur die gleiche Gesamtbreite von ~ 4 eV für die $3d$ - Zustandsdichteverteilung, sondern führen auch zu guter Übereinstimmung mit der Feinstruktur. Die niedrigsten unbesetzten $3d^*$ - Niveaus sind danach durch eine Lücke von 1,1 eV (Lit. 121) vom besetzten Grundzustand getrennt, dessen Breite kleiner als 1 eV ist (Lit. 116, 119, 120).

Die in Abb. 98.1b mit $3d^7 3d^9$ bezeichneten Niveaus werden dem Übergang eines $3d$ - Elektrons von einem Ni^{2+} - Ion auf ein benachbartes Ni^{2+} - Ion zugeordnet. Die Aufspaltung der $3d^7 3d^9$ - Zustände ergibt sich aus den möglichen angeregten Zuständen $3d^*$ des primären Ni^{2+} - Ions. Bei diesem Übergang ändern beide Ionen ihre Elektronenkonfiguration entsprechend:



Für ein Paar freier Ionen ergibt sich für diesen Prozeß aus der Differenz der Ionisationsenergien für Ni^{2+} und Ni^{3+} eine Aktivierungsenergie von 17 eV (Lit. 127). Im Festkörper senken Überlappungs-, Abschirm- und Polarisierungseffekte diesen Wert auf 13 eV (Lit. 116) oder sogar 9 ± 2 eV (Lit. 128). Powell und Spicer (Lit. 123) ziehen diesen Übergang zur Deutung eines Anstiegs der optischen Absorption im fraglichen Energiebereich heran.

Für das $2p$ - Band des Sauerstoffs im Nickeloxid gelangen theoretische Berechnungen (Lit. 117, 126, 129) und Photoemissionsmessungen (Lit. 119, 118, 120) zu einer Breite von 3 - 4 eV und einer Lage des Maximums bei -5 eV.

In XPS - Spektren von oxydierten Nickeloberflächen treten Satelliten auf, die 6 - 7 eV oberhalb der jeweiligen L - Hauptpeaks liegen (Lit. 119, 130, 131, 104), und für deren Herkunft unterschiedliche Interpretationen gegeben worden sind. Während ursprünglich intraatomare Mehrelektronen - Anregung, bei der neben der Anregung eines Ni(2p) - Elektrons gleichzeitig ein 3d - Elektron in das Ni(4s) - Band übergeht, angenommen wurde (Lit. 119, 131), halten Kim und Winograd (Lit. 86), Kim und Davis (Lit. 132) und Hüfner und Wertheim (Lit. 120) einen interatomaren "charge - transfer" - Übergang $O(2p) \rightarrow Ni(3d)$ neben der Ni(2p) - Ionisierung für wahrscheinlicher. Berücksichtigt man, daß in XPS - Spektren Energiedifferenzen zwischen Peakmaxima, d.h. Zustandsdichte - Maxima gemessen werden, während Absorptionskanten mit der oberen und unteren Grenze der Anfangs- und Endzustände korreliert sind, sind beide Interpretationen auch auf die Messungen von Powell und Spicer (Lit. 123) bzw. Newman und Chrenko (Lit. 121) anwendbar, die bei 4,0 eV bzw. 4,3 eV starke Absorptionskanten finden. (Der Ni(3d) $\rightarrow$ Ni(4s) - Übergang soll dabei erlaubt sein, da statt von Ni(4s) - richtiger von antibindendem NiO(sp) - Band gesprochen werden muß (Lit. 117), das nach Switendick (Lit. 126) 15% p - Anteil hat.) Adler und Feinleib (Lit. 116) stützen sich auf Photoleitfähigkeitsmessungen von Ksendzov und Drabkin (Lit. 133) und schließen sich der Deutung durch "charge - transfer" - Übergang an. Powell und Spicer (Lit. 123) können jedoch dieser Photoleitfähigkeit nicht als Volumeneffekt bestätigen.

Die endgültige Festlegung der relativen energetischen Lage des 4s - Bandes gelingt jedoch erst durch die Ergebnisse von Messick, Walker und Glosser (Lit. 134), die eine Bandlücke von 6,2 eV zwischen dem Sauerstoff - 2p - und dem Nickel - 4s - Band ergeben. Damit beginnt das 4s - Band 4 eV oberhalb der obersten besetzten 3d - Zustände, was zusammen mit dem lokalen Charakter der d - Zustände die

Isolatoreigenschaften von stöchiometrischem NiO erklärt.

Aufgrund dieser zahlreichen Energiedifferenz - Messungen lassen sich die Energieskalen für metallisches Nickel und Nickeloxid in der in Abb. 98.1 wiedergegebenen Weise anpassen. Das Bild wird bestätigt durch jüngste Berechnungen des Termschemas eines NiO_6^{10-} - Clusters mit Hilfe der SCF - $\text{X}\alpha$ - Methode (Lit. 135). Als wichtigste Konsequenz ergibt sich daraus, daß die untersten unbesetzten $3d^*$ - Zustände im NiO unmittelbar oberhalb von E_F lokalisiert sind. Die beobachtete Verschiebung $L'_3 - L_3$ von 1,4 eV gibt folglich die Erhöhung der Bindungsenergie der $\text{Ni}(2p)$ - Elektronen beim Übergang von metallischem Nickel zu Nickeloxid wieder. Dies Ergebnis deckt sich gut mit $1,6 \pm 0,1$ eV, die Anderson, Hammarquist und Nyberg mit APS (Lit. 12) sowie Kim und Winograd mit XPS (letzttere unmittelbar auf E_F bezogen!) finden (Lit. 86), und steht im Gegensatz zu dem von Houston und Park angegebenen Wert von $0,8 \pm 0,1$ eV (Lit. 112). Für die Aufspaltung $L'_2 - L_2$ gilt das gleiche Ergebnis.

Zur Deutung der Formänderung, die das Nickel - APS - Spektrum als Folge der Oxydation erfährt, ist die Zustandsdichte der freien Bänder von Bedeutung, da vornehmlich hohe unbesetzte Zustandsdichten zu intensiven APS - Signalen führen.

Die $4s$ - Zustände (richtiger $\text{NiO}(\text{sp})$ - Band, s.o.) sind auch im NiO delokalisiert (Lit. 135) und ihre Zustandsdichte ist sicher gering. Im übrigen weist das NiO - APS - Spektrum ohnehin im fraglichen Energiebereich keine Struktur auf, die Übergänge in das $4s$ - Band einschließen würde. Hohe freie Zustandsdichten besitzen im Nickeloxid wie im metallischen Nickel nur die $3d$ - Niveaus, so daß die Formänderung der APS - Peaks wie folgt gedeutet werden kann:

- 1.) Durch die energetische Trennung von $4s$ - und $3d$ - Zuständen im NiO findet hier APS - Anregung nur in die scharfen $3d$ - Zustände mit hoher Zustandsdichte statt.

Dies führt, wie bereits Houston und Park gezeigt haben (Lit. 41) zu einem annähernd symmetrischen APS - Peak. (Relaxationsprozesse sollten im übrigen auch unter stationären Meßbedingungen für eine hinreichende Unterbesetzung der $3d^*$ - und $3d^7 3d^9$ - Zustände sorgen!)

- 2.) Gleichfalls aufgrund der fehlenden Überlappung von $3d$ - und $4s$ - Zuständen leisten letztere keinen Beitrag zur kombinierten Zustandsdichte $N_2(E)$, so daß der Untergrund nach jedem Peak nicht erhöht ist.
- 3.) Zur Erklärung der ausgeprägten Peaks C und D sind in Anlehnung an XPS - Spektren Mehrfachanregungsprozesse denkbar, bei denen neben der Anregung eines inneren $2p$ - Elektrons gleichzeitig ein weiterer Übergang im Bereich von Valenz- und Leitungsband stattfindet. Dies führt zu einem Zusatzpeak, dessen Auftrittspotential durch die Summe beider Übergänge gegeben ist. M.a.W. die Satellitenpeaks C und D sind weniger intensive Wiederholungen der L - Hauptpeaks, verschoben um die Anregungsenergie des Parallelüberganges. Die Übergänge $O(2p) \rightarrow Ni(3d)$ (charge - transfer), $Ni(3d) \rightarrow Ni(4s)$ oder $O(2p) \rightarrow Ni(4s)$ scheiden aus, da sie durchweg geringere Anregungsenergien erfordern als sich aus $D - L_2^1$ bzw. $C - L_3^1 = 10$ bis 11 eV ergibt, und da sie teilweise das $4s$ - Band mit zu geringer Zustandsdichte einschließen.

Sowohl energetisch als auch aufgrund hoher Zustandsdichte ist daher eine Deutung der Satelliten C und D nur unter Berücksichtigung der Zustände $3d^7 3d^9$ wahrscheinlich. Denkbar sind die beiden folgenden Fälle:

- a.) Parallel zur Anregung eines $2p$ - Elektrons in $3d^*$ - Zustände am Fermi - Niveau findet ein Übergang $3d^8 + 3d^8 \rightarrow 3d^7 + 3d^9$ statt. (s.S. 99)
- b.) Die Anregung eines $2p$ - Elektrons erfolgt direkt in die $3d^7 3d^9$ - Zustände.

Beide Mechanismen sollten sich nach Abb. 98.1b jedoch um den Betrag der Energielücke zwischen den besetzten $3d^8$ - Zuständen und E_F von 1 eV unterscheiden. Im Rahmen der vorliegenden Resultate kann eine eindeutige Entscheidung zwischen beiden Fällen nicht getroffen werden.

Eine exakte Deutung des Sauerstoff - APS - Spektrums steht noch aus. Für die peak - reiche Struktur wurden ähnlich wie beim Kohlenstoff Mehrelektronenprozesse verantwortlich gemacht (Lit. 112, 12, 44, 10), wie sie beim APS - Prozeß wahrscheinlich sind (Lit. 52, 53).

4.2.2. Oxydation von Eisen (Lit. 42)

4.2.2.1. Experimentelles und Meßergebnisse

Die (wie im Abschnitt 4.1.1.1.2. beschrieben) gereinigte polykristalline Eisenprobe wurde in Apparatur 1 wiederholt bei 500 °C einem Sauerstoffdruck von 2×10^{-5} Torr ausgesetzt und nach dem Abpumpen des Gases kurz bei gleicher Temperatur nachgetempert. Wenn der Druck wieder auf etwa 5×10^{-9} Torr gefallen war, wurden nacheinander hoch- und niederenergetische Auger- und APS - Spektren vom Eisen sowie teilweise auch vom Sauerstoff aufgenommen. In Abb. 104.1, Kurve a ist der Fortgang der Eisenoxydation in Form des Auger - Peakhöhenverhältnisses $O(515)/Fe(650)$ als Funktion der Sauerstoffdosis dargestellt. Ab $\sim 5 \times 10^4$ L bleibt das Verhältnis konstant. Einen entsprechenden Verlauf nimmt die absolute Höhe des hochenergetischen APS - Peaks (Kurve b). Nach vollendeter Oxydation war die Probe vollkommen schwarz angelaufen. Das Oxid begann stellenweise abzublattern.

Im allgemeinen Erscheinungsbild des APS - Spektrums der oxydierten Probe (Abb. 105.1) sinken nicht nur die Peakhöhen schließlich auf den halben Wert (entgegen Nickeloxydation). Vor allem fällt eine starke Veränderung der Struktur

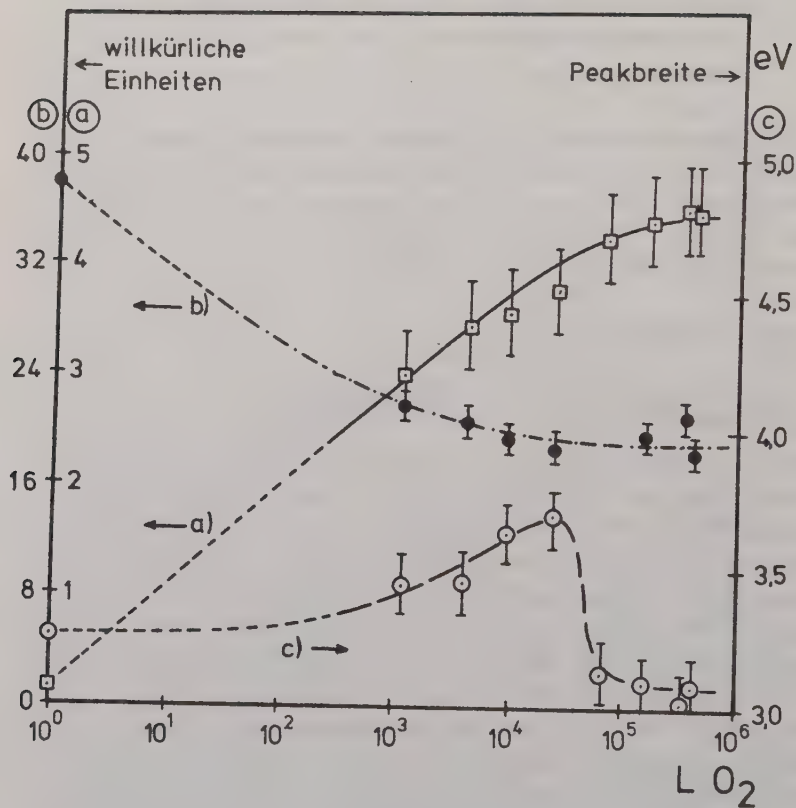


Abb.104.1 Oxydation einer polykristallinen Eisenprobe. Dargestellt sind als Funktion der Sauerstoffdosis:
 Kurve a: AES-Verhältnis O(515)/Fe(650)
 Kurve b: APS - Fe(650) - Peakhöhe
 Kurve c: APS - Fe(650) - Peakbreite

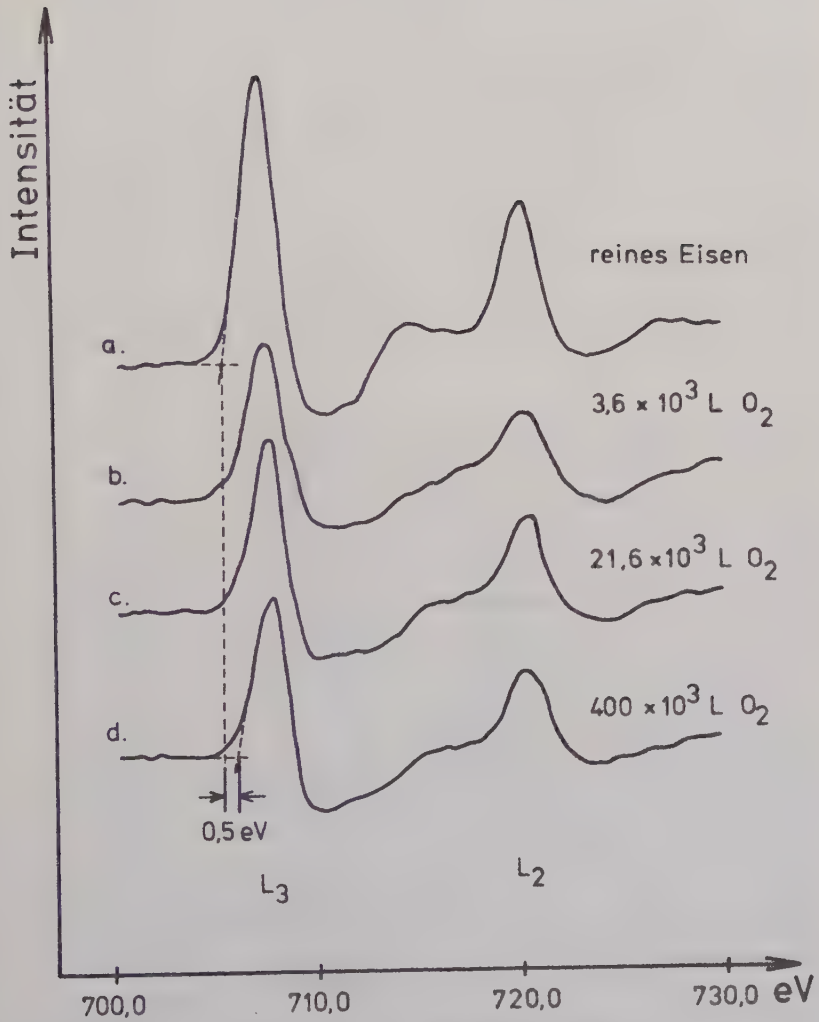


Abb.105.1 L_{2,3}-APS-Spektren einer sukzessive oxydierten Eisenoberfläche.

zwischen den L - Signalen auf. Einmal sinkt das Verhältnis von Positiv- zu Negativauschlag des L_3 - Peaks im Endzustand auf den Wert 2,8, d.h. etwa auf die Hälfte im Vergleich zum reinen Eisen. Zum anderen verschwindet der Satellitenpeak; der Untergrund steigt gleichmäßig bis zum L_2 - Peak an. Das Aufttrittspotential des L_3 - Peaks wird als Folge der Oxydation um 0,5 eV zu höherer Energie verschoben. Eine genaue Untersuchung der Breite des L_3 - Peaks (Definition s. Seite 26) als Funktion der Sauerstoffdosis ergibt ein ausgeprägtes Maximum bevor der durch den waagerechten Verlauf der Kurve a (Abb. 104.1) charakterisierte Oxydationsendzustand erreicht ist (Abb. 104.1, Kurve c). - Der L_2 - Peak erfährt qualitativ die gleichen Veränderungen wie das L_3 - Signal.

Ergänzend wurden von einer unter identischen Bedingungen oxydierten Eisenprobe XPS - Spektren aufgenommen, die in Abb. 107.1 gestrichelt denen des reinen Eisens überlagert sind. In allen Spektren beobachtet man eine starke Verschiebung der Peakmaxima gegenüber denen des reinen Metalls, sowie eine deutliche Peakverbreiterung. Das Valenzband weist zusätzlich zwei charakteristische Schultern auf, die durch Pfeile gekennzeichnet sind. Ein unmittelbarer Vergleich der gemessenen Verschiebungen der Peakmaxima mit veröffentlichten Daten ist nicht möglich. Yin, Ghose und Adler (Lit. 136) haben mit XPS eine Verschiebung des $2 p_{3/2}$ - Niveaus von 4,2 eV zwischen Eisen und Fe_2O_3 gefunden. Andererseits haben Hoare und Talerman (Lit. 137) die Photoemission vom $3p$ - Niveau untersucht und gefunden, daß hier das Peakmaximum von Fe_3O_4 1 eV tiefer liegt als das von Fe_2O_3 . Beide Arbeiten zusammen stützen die in Abb. 107.1 verzeichneten Verschiebungen der Peakmaxima. Entscheidend für den Vergleich mit den APS - Resultaten ist jedoch wiederum die Differenz der extrapolierten Schwellenergien, die beim $3p$ - Niveau 1,3 eV und beim $2 p_{3/2}$ - Niveau 1,7 eV beträgt.

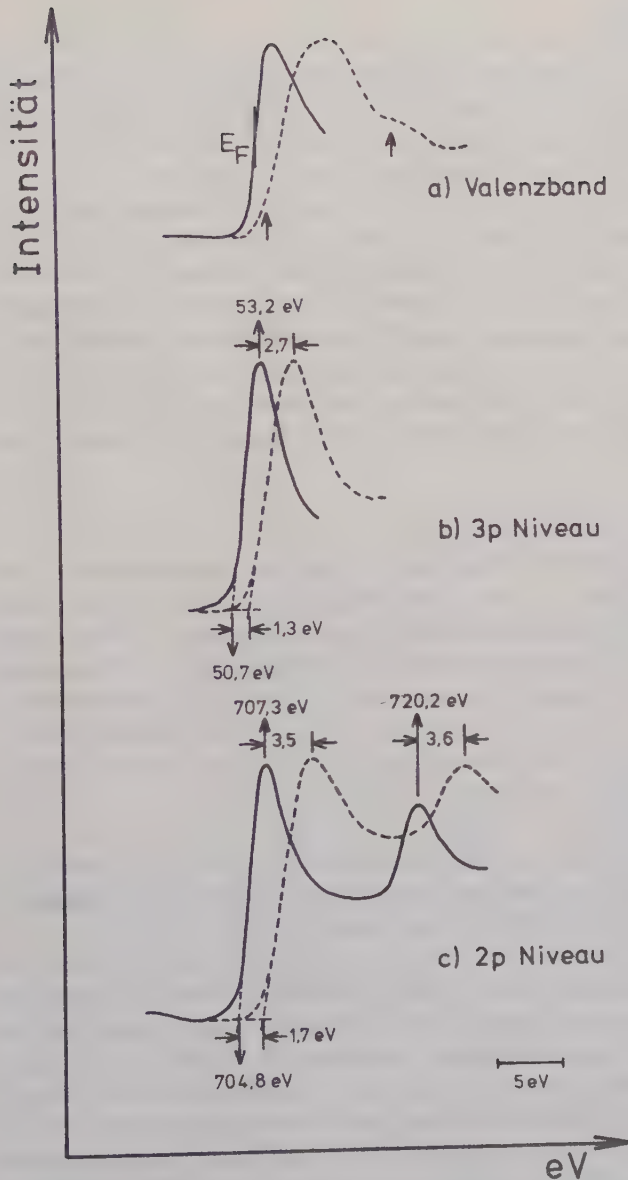


Abb.107.1 XPS-Spektren einer reinen (durchgezogen) und oxydierten Eisenprobe (gestrichelt).

In Abb. 109.1 sind die als Folge der Oxydation im niederenergetischen Bereich zu beobachtenden Veränderungen am AES - $\text{Fe}(\text{M}_{2,3}\text{VV})$ - und APS - $\text{Fe}(\text{M}_{2,3})$ - Signal dargestellt. Das $\text{M}_{2,3}\text{VV}$ - Augersignal des reinen Eisens bei 47 eV verschwindet sukzessive zugunsten zweier neuer Peaks bei 41,1 eV bzw. 50,0 eV in Übereinstimmung mit Meßergebnissen von Suleman und Patterson (Lit. 138) und Ueda und Shimizu (Lit. 139). Das APS($\text{M}_{2,3}$) - Signal erfährt im Einklang mit Ramachandran und Cox (Lit. 140) und im Gegensatz zu den entsprechenden Augerübergängen keine drastische Veränderung. Das beobachtete Anwachsen des Peaks kann an dem stark variierenden Untergrund in diesem Bereich liegen (Lit. 11). Das Maximum des Peaks wird um ~ 1 eV zu höherer Energie verschoben.

Die niederenergetischen APS - Signale wurden zwar nur mit $500\mu\text{A}$ Primärstrom angeregt, um die emissionsgeregelterte APS - Kathode nicht zu überlasten. Keinesfalls aber besteht zwischen den nieder- und hochenergetischen APS - Peaks ein derart starker Intensitätsunterschied wie bei den entsprechenden Auger - Peaks. Im Gegenteil: Während der niederenergetische APS - Peak um den Faktor ~ 10 kleiner ist als der L_3 - Peak, ist der Auger - $\text{Fe}(\text{M}_{2,3}\text{VV})$ - Übergang ~ 50 mal intensiver als der Augerpeak bei 650 eV.

Abb. 93.2 zeigt das APS - Spektrum von Sauerstoff im gebildeten Eisenoxid. Es zeigt deutliche Unterschiede zu dem entsprechenden von Nickeloxid auf. Während im Falle des Nickeloxids alle vier Peaks nahezu gleich breit erscheinen, sind hier die Spitzen II und IV deutlich breiter. Auch die Intensitätsverteilung ist eine andere. Insbesondere ist der erste Peak nahezu genauso hoch wie die beiden folgenden. Diese Formunterschiede sind auch von Andersson und Nyberg (Lit. 44) beobachtet worden. Das Auftrittspotential des Sauerstoffs liegt hier bei 528 eV und damit 3 eV unter dem von NiO. Interessanterweise beobachtet man hier wiederum gleiche Energiedifferenzen zwischen den Peaks I und III bzw.

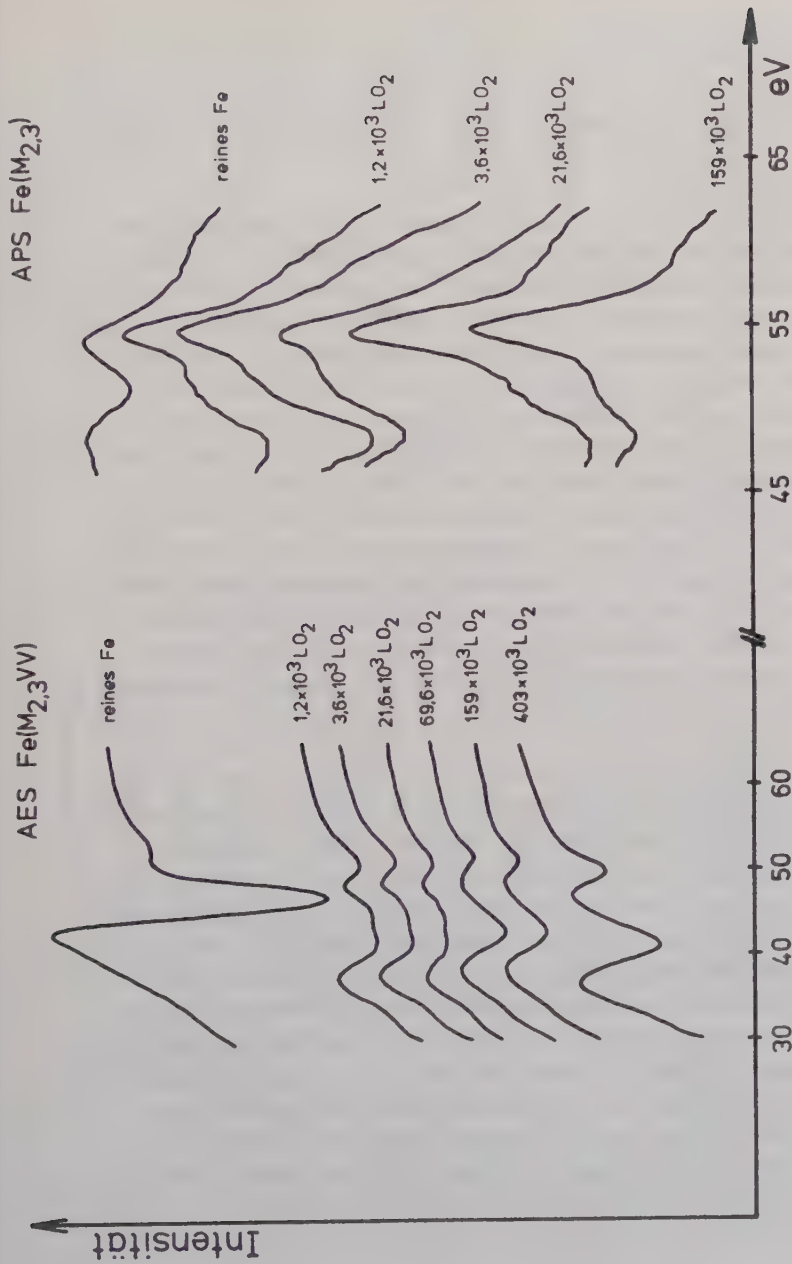


Abb. 109.1 Veränderungen der niederenergetischen Signale AES-Fe(M_{2,3}VV) bzw. APS-Fe(M_{2,3}) durch Oxydation.

II und IV. Gegenüber Nickeloxid sind sie jedoch um $\sim 1,5$ eV größer.

4.2.2.2. Diskussion

Bereits aus thermodynamischen Gründen ist zu folgern, daß es sich bei der gebildeten, massiven Oxidschicht überwiegend um Fe_3O_4 handeln muß. (Lit. 141, 142, 143, 108). Darüberhinaus haben auch kombinierte RHEED - und Röntgenemissionsuntersuchungen unter UHV - Bedingungen bei 150°C bereits bei einer Oxidschicht von nur 4 - 5 Monoschichten nicht FeO , sondern höhere Oxide wie Fe_3O_4 und γ - Fe_2O_3 ergeben (Lit. 144). Fan und Brockway (Lit. 145) haben elektronenmikroskopisch sogar bei 10^{-7} Torr Sauerstoff und 550°C ausschließlich die Bildung von Fe_3O_4 beobachtet. Die Existenz von Fe_3O_4 wird unmittelbar verifiziert, wenn man schließlich das XPS - Valenzband des hier gebildeten Oxids (s. Abb. 107.1) mit dem vergleicht, das Bishop und Kemeny (Lit. 146) an reinem Fe_3O_4 gemessen haben (vergleiche Abb. 111.1). Sowohl die Bandbreite als auch die beiden Schultern entsprechen sich.

APS - Spektren von oxydierten Eisenproben sind bereits von Ramachandran und Cox (Lit. 147) sowie Konishi, Murata und Kato (Lit. 148) veröffentlicht worden. Beide Arbeiten lassen jedoch Kontrolle mit AES vermissen und die Oxydation wurde im Torr - Bereich bzw. an der Luft durchgeführt. Tatsächlich beweist die Struktur zwischen den $L_{2,3}$ - Hauptpeaks, daß die Eisenprobe in Lit. 147 zu Beginn nicht vollkommen sauber gewesen sein kann, was das Ausbleiben einer Energieverschiebung nach der Oxydation verständlich macht. Das Signal - Rausch - Verhältnis bei Konishi et al. schließlich ist so schlecht, daß sowohl die Unterscheidung verschiedener Oxydationsstufen des Eisens als auch die Abschätzung einer chemischen Verschiebung von "etwa 1 eV" als recht willkürlich betrachtet werden muß.

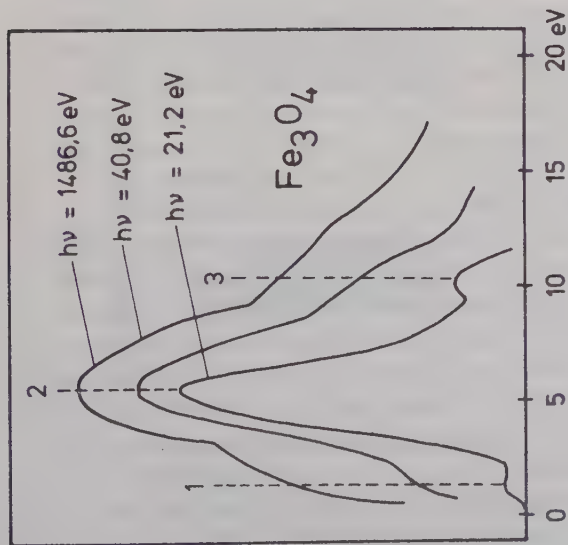


Abb.111.1 XPS - Valenzband von reinem Fe_3O_4 nach Bishop & Kemeny.

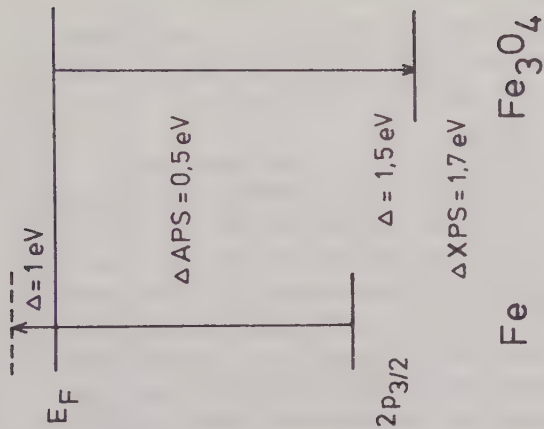


Abb.111.2 Zur Deutung der chemischen Verschiebung des L_3 -Austrittspotentials bei Oxydation von Eisen.

Die Änderung der äußeren Gesamtform des Eisen APS - Spektrums in Abb. 105.1 als Folge der Oxydation ist weniger augenfällig als im Falle des Nickels. Eine sehr genaue Analyse führt jedoch zu weitreichender Analogie.

Nur die völlig reine Eisenoberfläche zeigt deutlich den Verlustpeak zwischen L_3 und L_2 . Dieser verschwindet in Analogie zum Nickel (s.S. 92) und im Einklang mit Lit. 147 bei sukzessiver Oxydation. Die Abnahme der positiven Peakhöhe der APS - L - Signale auf etwa den halben Wert beruht vorrangig auf der verminderten Eisenkonzentration in der Oberfläche, wie aus einem Vergleich mit der Intensität des Fe(650) - Augerpeak deutlich wird, und offenbar nicht auf drastischen Veränderungen der Bandstruktur oberhalb E_F . - Beim Nickel war der Oxidpeak genauso intensiv wie der des reinen Metalls.

Die Abnahme des Verhältnisses von Positiv- zu Negativauschlag des APS - Fe(L_3) - Peaks von 5 auf 2,8 und die Verschiebung der Auftrittspotentiale läßt sich auf der Grundlage des Einelektronen - Bandstrukturmodells für Fe_3O_4 von Camphausen et al. (Lit. 149) verstehen. Insbesondere die Photoemissionsuntersuchungen von Bishop und Kemeny (Lit. 146) (s. Abb. 111.1) an reinem Fe_3O_4 bestätigen dieses Bandmodell, das schematisch in Abb. 113.1 wiedergegeben ist. (Die Autoren ordnen die Maxima 1, 2 und 3 im Valenzband von Abb. 111.1 dem Minoritäts-, Majoritäts- und O(2p) - Band zu.) Einmal existiert danach unmittelbar am Fermi - Niveau eine hohe unbesetzte Zustandsdichte vom Minoritätsband, wohin APS - Anregung erfolgen kann. Zum andern sind die 3d - und 4s - Zustände durch eine Bandlücke von einander getrennt. Wie im Falle des Nickeloxids kann somit auch beim Fe_3O_4 der ausgeprägtere Negativauschlag der APS - Signale mit dem Auseinanderrücken von 3d - und 4s - Band gedeutet werden. Der Effekt ist hier jedoch weniger ausgeprägt, weil von vornherein die 3d - Lücke des reinen Eisens stärker dominiert als beim Nickel.

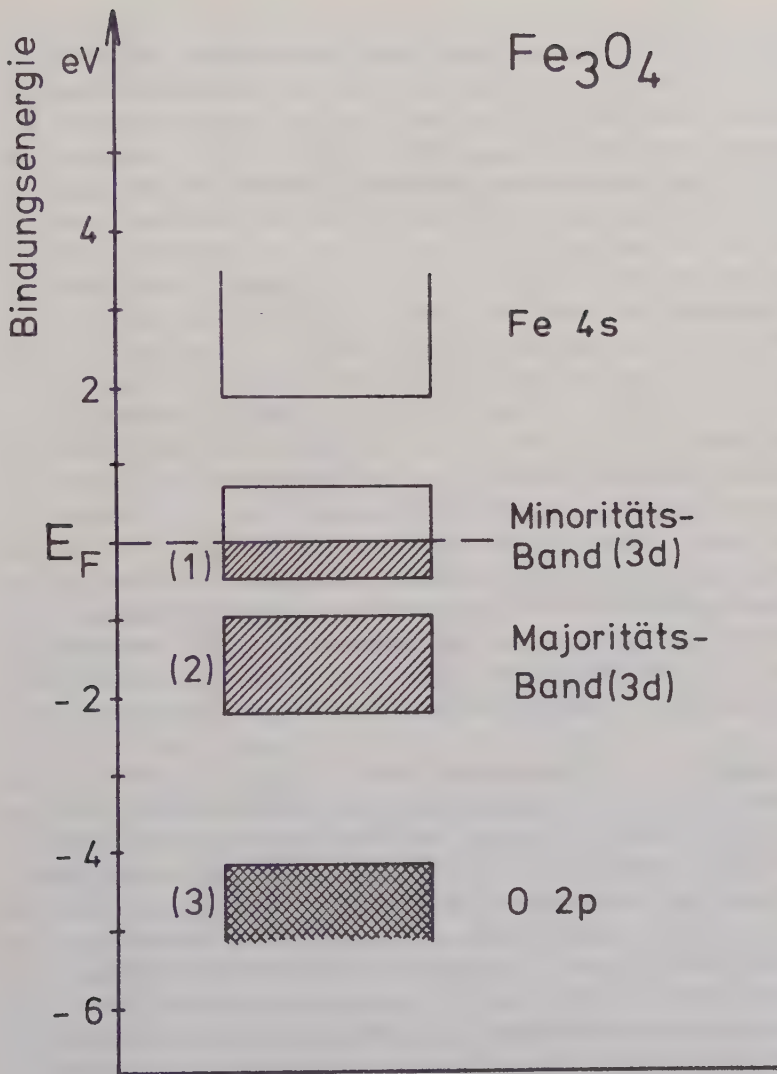


Abb.113.1 Bandstrukturmodell (schematisch) für Fe_3O_4 nach Camphausen et al.

Aus Abb. 104.1, Kurve c geht hervor, daß die Breite des L_3 - Peaks bei sukzessiver Oxydation ein ausgeprägtes Maximum durchläuft, in vollkommener Analogie zu den entsprechenden Verhältnissen am $Ni(L_3)$ - Peak. Wie dort soll auch hier daraus geschlossen werden, daß sich dem $Fe(L_3)$ - Peak ein neuer diskreter Oxidpeak überlagert, dessen Auftrittspotential schließlich um 0,5 eV höher liegt. Diese Verschiebung des Auftrittspotentials von nur 0,5 eV ist allerdings wenig vernünftig, da im Fe_3O_4 sowohl zwei- als auch dreiwertige Eisenionen vorliegen. Die chemische Verschiebung beim NiO hatte schon in Übereinstimmung mit XPS - Ergebnissen $1,4 \pm 0,2$ eV betragen. Tatsächlich signalisieren auch die XPS - Daten von Abb. 107.1 eine oxydativ bedingte Verschiebung der Schwellenergie des L_3 - Niveaus von 1,7 eV. Diese Diskrepanz verschwindet, wenn man berücksichtigt, daß beim reinen Eisen das gemessene Auftrittspotential ~ 1 eV höher war als die tatsächliche Schwellenergie (s.S. 61) und daß andererseits beim Fe_3O_4 Anregung unmittelbar ans Fermi - Niveau erfolgen kann. Die tatsächliche Verschiebung des L_3 - Niveaus ergibt sich somit entsprechend Abb. 111.2 zu $0,5 + 1,0 = 1,5$ eV. Dieser Wert ist nun tatsächlich in guter Übereinstimmung mit der gemessenen XPS - Verschiebung von 1,7 eV.

Bezüglich der Veränderung des Auger - $M_{2,3}VV$ - Signals vom Eisen als Folge der Oxydation ist spekuliert worden (Lit. 138, 139), daß es sich um eine Aufspaltung des $3p$ - Niveaus aufgrund verschiedener Oxydationsstufen des Eisens handelt. Tatsächlich zeigen aber weder der XPS - Peak des $3p$ - Niveaus (s. Abb. 107.1) noch der APS - $Fe(M_{2,3})$ - Peak eine solche Aufspaltung. Daraus folgt, daß das Auftreten der beiden neuen Auger - Signale mit der veränderten Struktur des Valenzbandes zusammenhängen muß. Vergleicht man die Valenzbänder von reinem Eisen und Fe_3O_4 miteinander, so wird beim reinen Metall das Valenzband durch das Majoritätsband hoher Zustandsdichte geprägt, während das Bandmodell für Fe_3O_4 entsprechend Abb. 103.1 im wesentlichen zwei besetzte Bänder aufweist: Das $Fe(3d)$ - Band und das Band der $2p$ - Elektronen

vom Sauerstoff. Nach Bishop und Kemeny (Lit. 146) sind entsprechend Abb. 111.1 die Maxima beider Bänder 5 - 7 eV voneinander getrennt. Folglich kann der neue Augerpeak bei 50 eV einer Beteiligung der Fe(3d) - Elektronen und der neue Peak bei 41 eV einer Beteiligung des O(2p) - Bandes zugeordnet werden. Ein solcher Auger - Übergang ist bereits von Ueda und Shimizu (Lit. 139) erwogen worden.

4.3. Nickellegierungen

4.3.1. Reine Eisen - Nickel - Legierungen

4.3.1.1. Experimentelle Angaben

Die Messungen wurden unter den in Abschnitt 3.1.1. beschriebenen Bedingungen an gewalzten, polykristallinen Blechen von etwa 1 cm² Fläche und 0,2 mm Dicke durchgeführt. Die Reinheit der Komponenten war wiederum mit 99,999% angegeben. Alle wie üblich vorgereinigten Proben mit den Nennkonzentrationen FeNi 1090, 2080, 3070, 5050, 6040, 7030, 8020, 9010 sowie die reinen Metalle wurden an den in Abschnitt 3.1.1.2. beschriebenen Probenwechsler angepunktet gleichzeitig ins Vakuum gebracht. Nur die Probe FeNi 8020 war mit einem Pt/PtRh - Thermoelement versehen. Eine an dieser Probe durchgeführte grobe Eichung der Thermospannung gegen die Heizleistung reichte aus, um auch die Reinigungsbedingungen aller anderen Proben reproduzierbar festzulegen und hinreichend genau beschreiben zu können. Sämtliche Proben wurden zunächst durch einstündiges Tempern bei 800 - 900 °C (mittlere Rotglut) entgast. Hierbei fiel der Druck bis in den unteren 10⁻⁸ Torr - Bereich. Anschließend ließen sich alle Proben wie das reine Eisen durch wiederholtes Elektronenbombardement mit 1,5 kV und 25 mA und anschließenden Argonionenbeschuß (12 µA, 600 eV) bei einem Argondruck von 5 × 10⁻⁵ Torr erfolgreich reinigen. Die Reinigungsbedingungen für die Nickelprobe finden sich auf S. 54. Generell wurde auf annähernd gleiche Gesamttemperatursdauer aller einzelnen

Proben geachtet, um eventuelle Rekristallisationseffekte und/oder Konzentrationsverschiebungen vergleichbar zu halten.

4.3.1.2. Meßergebnisse

4.3.1.2.1. Oberflächenzusammensetzung

Abb.117.1 zeigt Übersichts - Augerspektren von den beiden reinen Metallen Nickel und Eisen und drei Legierungen. Zur Konzentrationsbestimmung wurden Spektren mit 5- bis 10-facher Empfindlichkeit aufgenommen, und zwar an bis zu drei verschiedenen Punkten der Probenoberfläche, aus denen sich selbst die kleinsten Eisen- und Nickelkonzentrationen mit einer mittleren prozentualen Reproduzierbarkeit von 3 - 4% ermitteln ließen.

Wie aus den abgebildeten Spektren hervorgeht, überlagern sich bei 703/715 eV Nickel- und Eisenpeaks, während andererseits der Fe(596) - Peak eine ungünstige Form zum Ausmessen hat. Für die Ermittlung der Eisenkonzentration wurde daher der Fe(650) - Peak herangezogen. Bei 661 eV befindet sich zwar ein kleiner Nickelpeak, dessen Vernachlässigung jedoch erlaubt sein sollte, da er einerseits nur von sehr geringer Intensität ist und andererseits mit 11 eV angesichts der niedrigen verwendeten Modulationsspannung hinreichend weit vom Fe(650) - Übergang entfernt ist, um auch die niedrigen Eisenkonzentrationen nicht wesentlich zu verfälschen.

Die aus den Augerpeakhöhen nach dem Verfahren der linearen Interpolation (s. Abschnitt 2.2.2.) getrennt ermittelten Eisen- und Nickelkonzentrationen sind der Abb.118.1 zu entnehmen. Auffälligerweise bleibt für die meisten Proben die Summe beider Konzentrationen etwas unter 100%. Weiterhin scheint bemerkenswert:

1.) Die Nennkonzentrationen (mit $\pm 3\%$ angegeben) sind Ge-

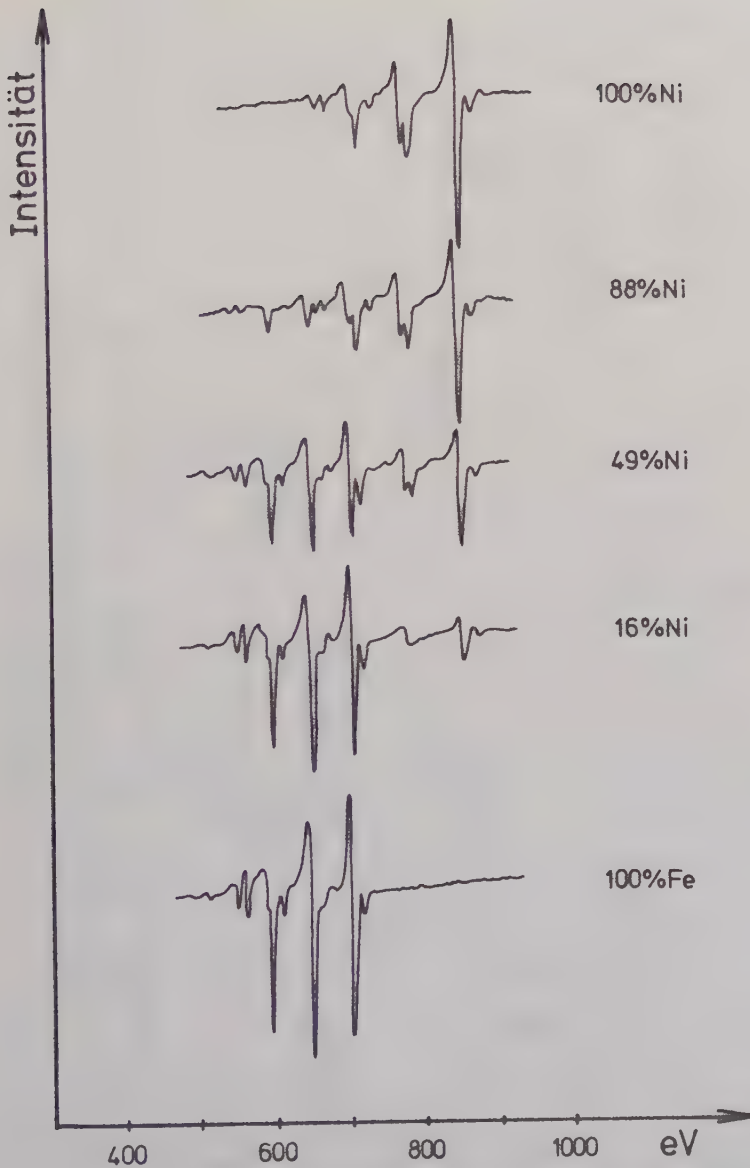


Abb.117.1 AES - Übersichtsspektren der reinen FeNi - Legierungen.

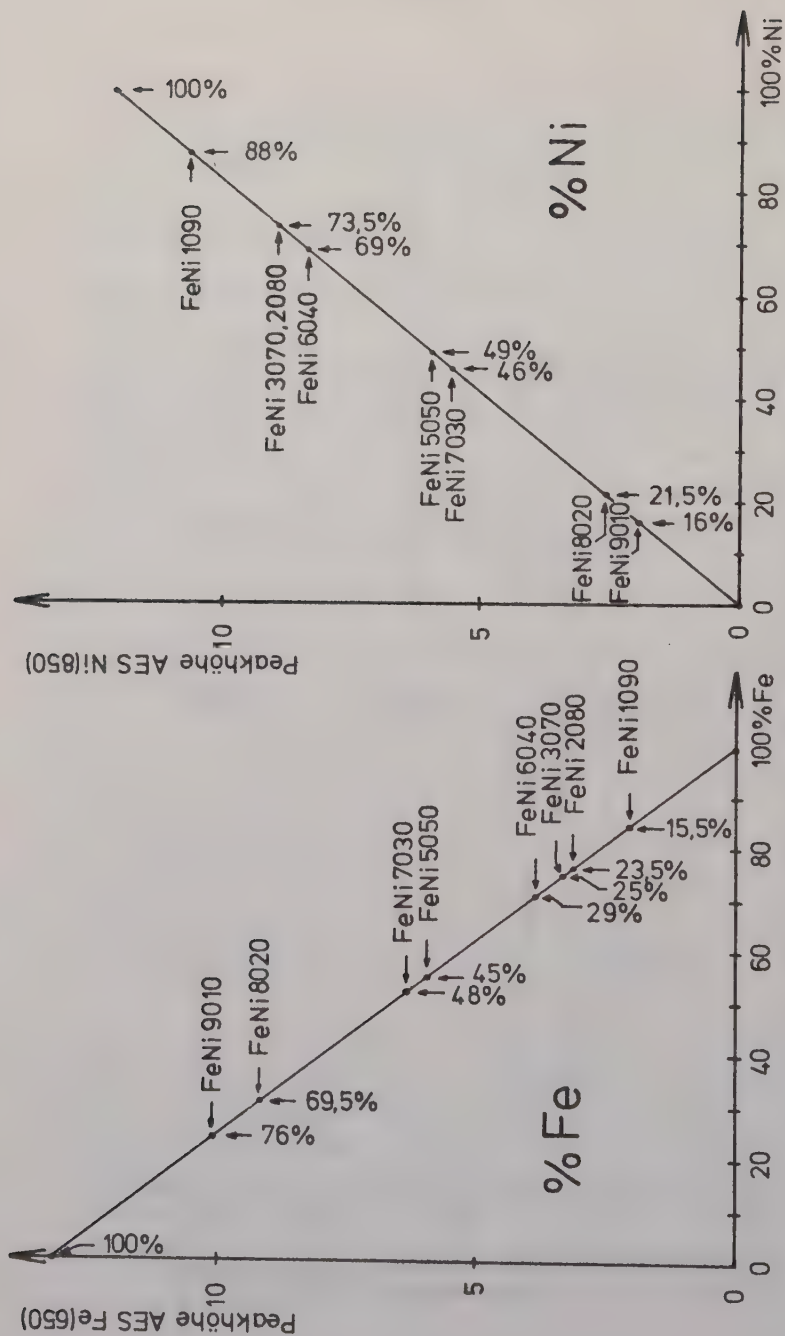


Abb. 118.1 Konzentrationsbestimmung der FeNi-Legierungen aus den AES-Peakhöhen Fe(650) bzw. Ni(850).

wichts - Prozent, die aus den Auger - Spektren ermittelten Konzentrationen dagegen Atom - Prozent. Da das Atomgewicht von Nickel größer ist als das von Eisen, sollten die Ni - Auger - Konzentrationen alle etwas unter und alle Fe - Auger - Konzentrationen etwas über den Nennangaben liegen. Obwohl an den meisten Proben über mehrere Oberflächenpunkte gemittelt wurde, liegen die Ni - Atomprozent - Werte jedoch tatsächlich überwiegend über und die Fe - Atomprozent - Gehalte weit unter den Nennwerten.

- 2.) In der Fe(650) - Eichlinie häufen sich die Meßpunkte um die Werte 75, 50 und 25% Eisen; in der Ni(850) - Eichlinie deutlich um die Werte 50 und 20%, weniger deutlich um 75 - 80%. Dies weist eventuell auf die oberflächliche Bildung von Ni_3Fe , NiFe und NiFe_3 hin.

Beide Effekte deuten auf die Existenz von Konzentrationsgradienten in der Nähe der Oberfläche der Proben hin. Diese Vermutung kann bestätigt werden, wenn man von der in Abschnitt 2.2.1. beschriebenen Tatsache Gebrauch macht, daß die freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern energieabhängig ist, und Sekundärelektronen von 50 eV nur etwa aus den ersten beiden Atomlagen stammen, während Elektronen von einigen Hundert eV Information aus Tiefen bis etwa 10 Atomlagen liefern. In Tabelle 120.1 wurden die hoch- bzw. niederenergetischen Peakhöhen - Verhältnisse V_h und V_n gebildet und so normiert, daß:

$$\text{Peakhöhe Fe(650) des reinen Eisens} = \text{Peakhöhe Ni(850) des reinen Nickels}$$

bzw.

$$\text{Peakhöhe Fe(46) des reinen Eisens} = \text{Peakhöhe Ni(60) des reinen Nickels.}$$

Auf diese Weise sind die jeweiligen Verhältnisse allein durch das tatsächliche Verhältnis an Atomen beider Metall-

sorten und nicht zusätzlich durch stoffspezifische und energieabhängige Auger - Parameter bestimmt. (Hier wie überhaupt bei der Methode der linearen Interpolation zur Konzentrationsbestimmung aus Auger - Peakhöhen muß vorausgesetzt werden, daß sich diese Parameter wie Übergangswahrscheinlichkeiten, Ausdringtiefen etc. durch das Legieren nicht verändern!)

$$V_h = \frac{\text{Ni}(850) \quad \text{Fe}(650)_o}{\text{Fe}(650) \quad \text{Ni}(850)_o}$$

$$V_n = \frac{\text{Ni}(60) \quad \text{Fe}(46)_o}{\text{Fe}(46) \quad \text{Ni}(60)_o}$$

FeNi	Ni(850)	Fe(650)	V_h	Ni(60)	Fe(46)	V_n
00100	12,15			36,1		
1090	10,68	2,01	5,803	29,6	3,80	14,284
2080	8,94	3,12	3,130	24,7	8,70	5,206
3070	8,94	3,35	2,915	26,8	10,60	4,636
5050	5,94	5,97	1,087	16,1	21,5	1,373
6040	8,38	3,89	2,353	21,06	10,91	3,540
7030	5,58	6,31	0,966	11,85	21,05	1,032
8020	2,57	9,19	0,305	3,07	37,67	0,149
9010	1,93	10,08	0,209	1,7	44,0	0,071
10000		13,27			66,2	

Tab. 120.1

Wenn hoch- und niederenergetische Peaks die gleichen Konzentrationsverhältnisse "sehen", sollte die Darstellung $V_n = f(V_h)$ in Abb. 121.1 die Gerade A ergeben, die als Fol-

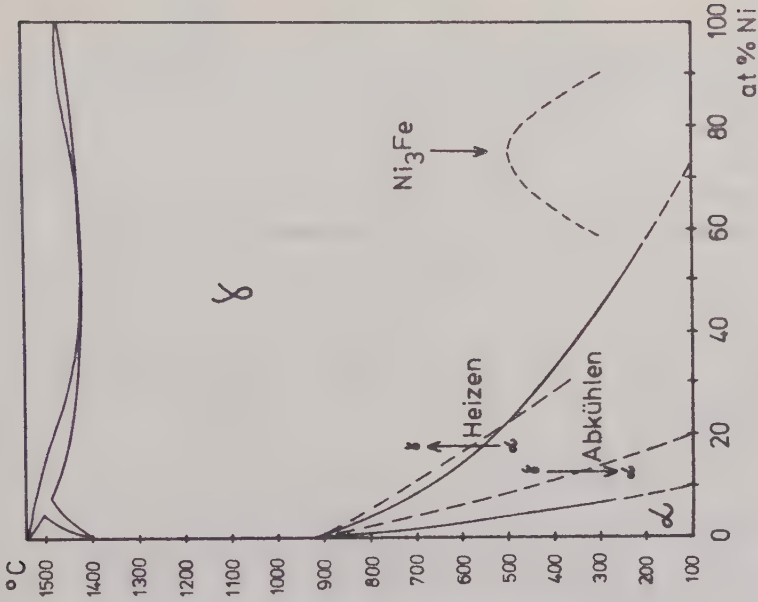


Abb.121.2 Zustandsdiagramm für Eisen-Nickel-Legierungen.

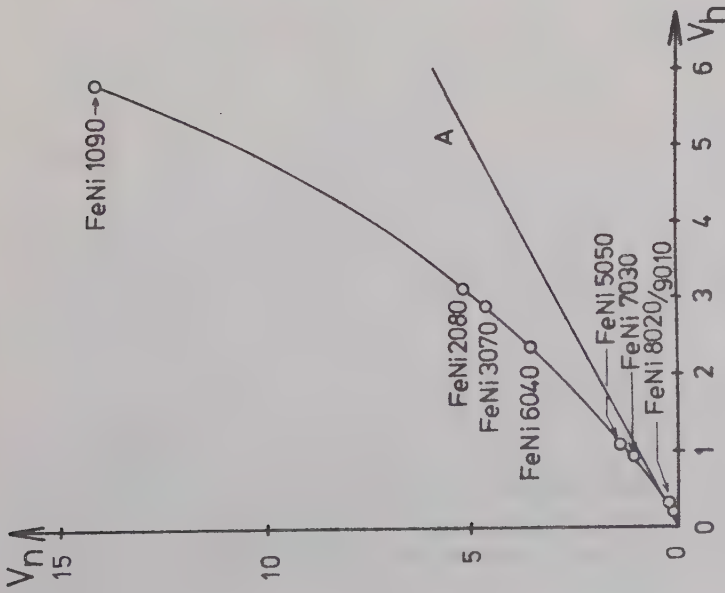


Abb.121.1 Zur Oberflächenanreicherung von Nickel in FeNi-Legierungen.

ge der Normierung die Steigung 1 haben müßte. Tatsächlich aber liegen die Punkte sehr gut auf der Kurve B, wonach überwiegend eine oberflächliche Anreicherung an Nickel resultiert.

Dieses Ergebnis bezieht sich auf die frisch mit Argonionen beschossenen Oberflächen, ohne daß sie nachgetempert wurden. Für die festgestellte Nickelanreicherung sind daher zwei Ursachen möglich:

- 1.) Die überhöhte Nickel - Oberflächenkonzentration lag aus thermodynamischen Gründen bereits vor dem Argonionenbeschuß vor, und dieser hat sie zumindest nicht aufgehoben.
- 2.) Die Nickelanreicherung ist Folge selektiven Sputterns.

ad 1.) Wenn im thermodynamischen Gleichgewicht Nickel gegenüber Eisen die Oberfläche bevorzugt, wäre eine Konzentrationsverschiebung durch Tempern zugunsten des Nickels auf jeden Fall ein sicherer Hinweis darauf, da die frisch gesputterten Oberflächen von vornherein nickelreicher sind. Für die Fälle, in denen die Legierungskonzentrationen auch nach Abschluß der APS - Messungen überprüft wurden, konnte festgestellt werden, daß die Oberflächen in den meisten Fällen eine weitere geringfügige Nickelanreicherung erfahren haben. Dies muß allein auf den Temperungseffekt während der APS - Messungen zurückgeführt werden und nicht auf den Einfluß möglicher Verunreinigungs Spuren, da die systematischen Oxydationsversuche der FeNi - Legierungen (s. Abschnitt 4.3.2.) stets eine Verdrängung des Nickels von der Oberfläche erbrachten. (In diesem Zusammenhang muß die Feststellung, daß FeNi - Legierungen unterhalb 500 °C sehr diffusionsträge sind (Lit. 150, 151, 152), zunächst als auf das Volumen bezogen betrachtet werden.) Für die beobachtete oberflächliche Nickelanreicherung spricht möglicherweise auch, daß bei tieferen Temperaturen der Dampfdruck des Eisens deutlich den des Nickels übersteigt. (Lit. 153)

ad 2.) Bei Ionenbeschuß wird die Wahrscheinlichkeit der Abtragung einer Atomsorte i.a. mit verschiedenen physikalischen Größen in Verbindung gebracht:

- a) Bei Übertragung des gleichen Impulses durch ein Argonion ist die Loslösung eines Eisenatoms gegenüber der eines Nickelatoms begünstigt: Nickel und Eisen haben den gleichen Atomradius von 1,24 Å (Lit. 108); Eisen hat aber das kleinere Atomgewicht.
- b) Die Sublimationswärmen von Nickel und Eisen haben bei 293 °K die Werte (Lit. 154):

$$\text{Fe}(\alpha, \beta, \gamma, \delta) = 95,81 - 97,81 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Ni}(\alpha, \beta) = 98,26 - 98,28 \text{ kcal/mol.}$$

Eisen sublimiert leichter als Nickel.

- c) Auch der Siedepunkt von Eisen liegt mit 2735 °C deutlich unter dem von Nickel mit 2840 °C (Lit. 108).

Alle aufgezählten physikalisch - chemischen Größen sprechen ebenso wie die hier vorgelegten Auger - Meßergebnisse für eine Oberflächenanreicherung des Nickels sowohl durch Argonionenbeschuß als auch beim Tempern.

4.3.1.2.2. APS - Meßergebnisse

Von den reinen Legierungsoberflächen wurden nacheinander Augerspektren mit stark gespreizter Energieskala und APS - Spektren aufgenommen. Eindeutige Verschiebungen von Augerpeaks als Funktion der Legierungszusammensetzung konnten nicht festgestellt werden wie aus Abb.124.1 deutlich wird.

Die registrierten APS - $L_{2,3}$ - Spektren sind in Abb.125.1 wiedergegeben. Alle Spektren sind auf gleiche Meßempfindlichkeit umgerechnet. Die starke Intensitätsdifferenz zwischen Eisen- und Nickelpeaks (bei gleicher Konzentration), die geringere $L_2 - L_3$ - Spinbahn - Aufspaltung beim Eisen und die unterschiedliche Zusatzstruktur zwischen den $L_{2,3}$ - Hauptsignalen bei Nickel und Eisen als die augenfälligsten Unter-

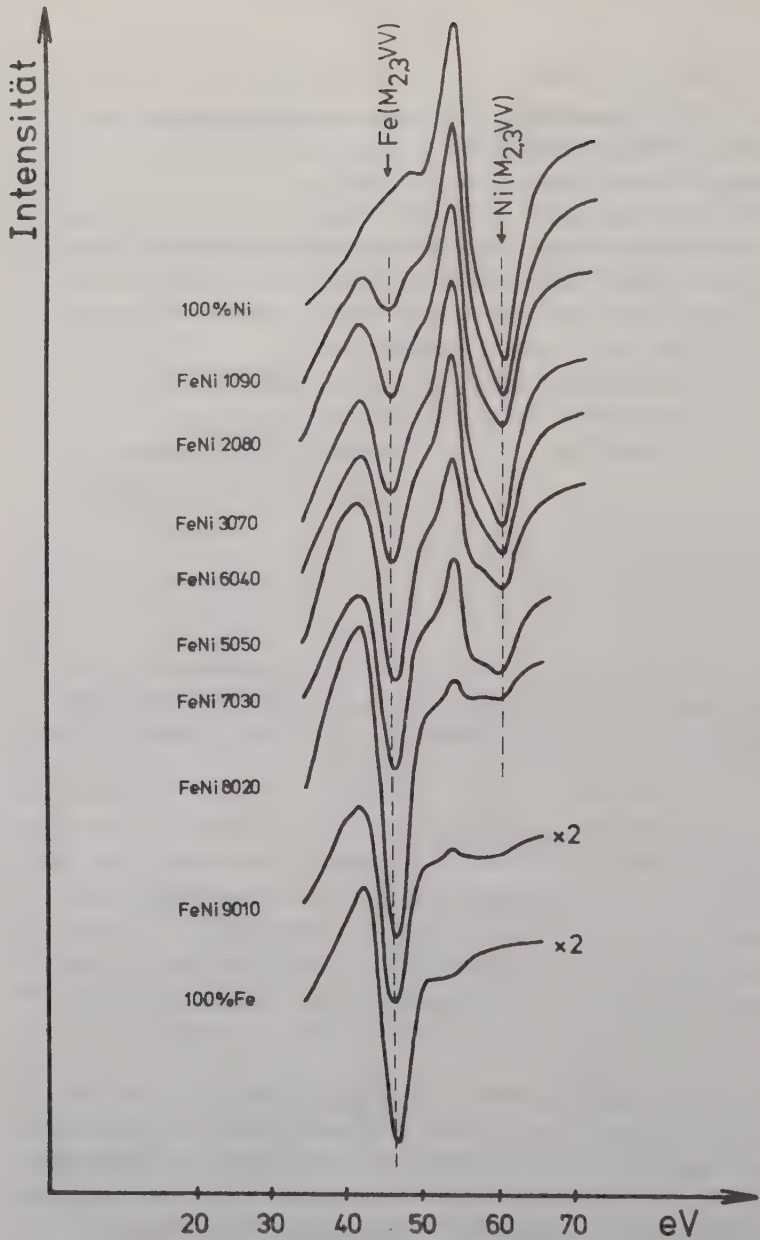


Abb.124.1 AES- $M_{2,3}VV$ -Spektren von Eisen und Nickel in FeNi-Legierungen.

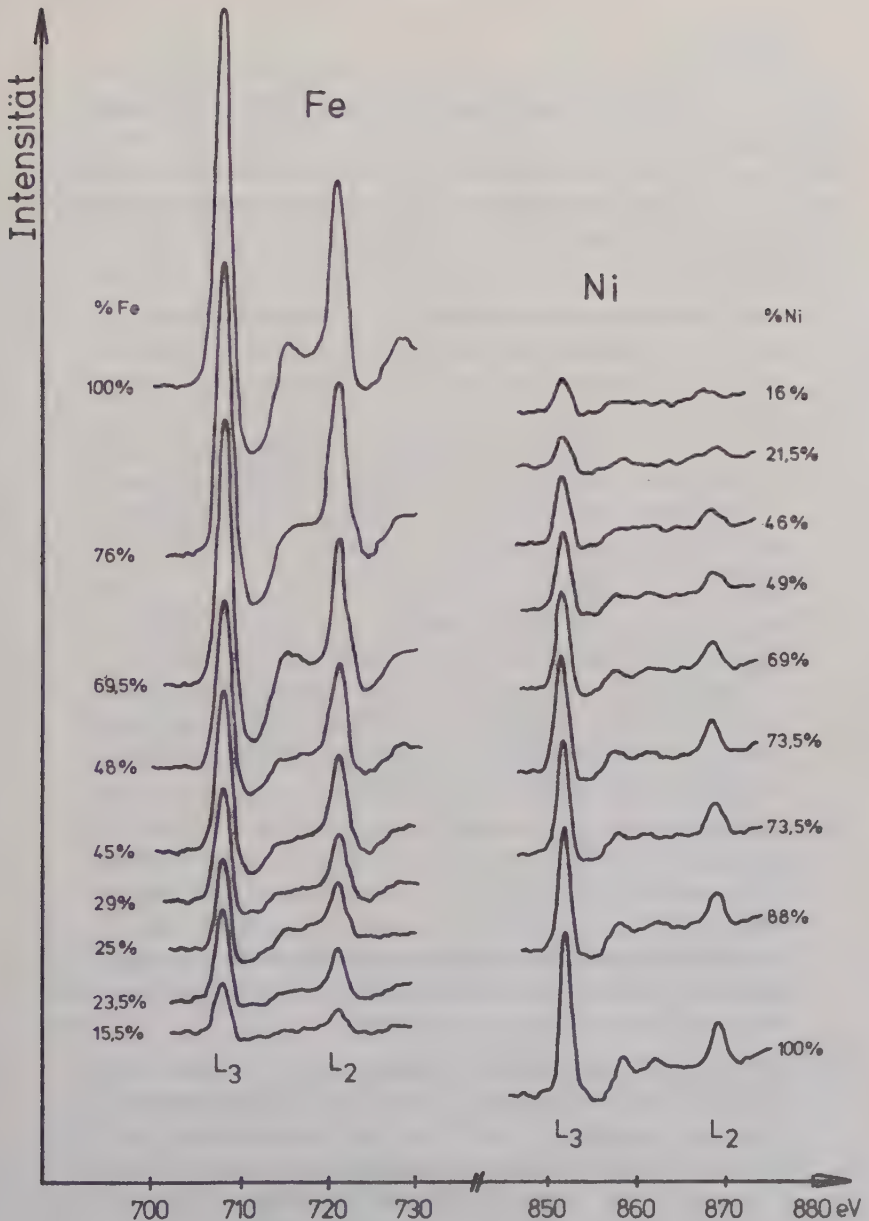


Abb.125.1 APS-L₂₅ Spektren von Eisen und Nickel in FeNi-Legierungen (Zu den Konzentrationsangaben vergl. Abb.118.1).

schiede wurden bereits bei den reinen Komponenten beschrieben (s. Abschnitt 4.1.1.). Sie bleiben bei den Legierungen erhalten. Mit sinkender Konzentration beobachtet man weiterhin für beide Legierungspartner ein Absinken der Signalintensität. Auffällige Formänderungen als Folge des Legierens sind nicht wahrnehmbar. Im einzelnen ergeben sich die folgenden Befunde:

- 1.) Der Positivausschlag des $\text{Fe}(\text{L}_3)$ - Peaks ist um den Faktor 2,28 größer als beim entsprechenden Nickelsignal. Das Eisenspektrum zeigt deutlichere Negativausschläge als das Nickelspektrum, wodurch der Eisen - Satellitenpeak sicherlich stärker verzerrt wird. Eine signifikante Veränderung des Verhältnisses von Positiv- zu Negativausschlag des L_3 - Peaks beider Komponenten kann entgegen Ramachandran und Cox (Lit. 155) nicht festgestellt werden.
- 2.) Das positive Peakhöhen - Verhältnis L_3/L_2 bleibt bei beiden Komponenten über die gesamte Legierungsreihe konstant und ist wie bei den reinen Komponenten beim Nickel 1,77 mal größer als beim Eisen. Die Schwankungen hierbei sind beim Nickel infolge der geringeren Peakintensität naturgemäß etwas größer.
- 3.) Die Spinbahn - Aufspaltung am reinen Nickel betrug zwischen den Auftrittspotentialen 16,9 eV bzw. zwischen den Peakmaxima 17,2 eV. Sie ändert sich in den Legierungen nicht. Die Spinbahn - Aufspaltung am reinen Eisen betrug sowohl zwischen den Auftrittspotentialen als auch zwischen den Peakmaxima 12,7 eV. Auch sie bleibt in den Legierungen konstant.
- 4.) Die "Verlust - Struktur" zwischen den L - Peaks im Nickel bleibt in nahezu allen Legierungsspektren sichtbar, während sie am Eisen eine unübersichtliche Variation als Funktion der Legierungszusammensetzung durchmacht. Bei niedrigen Konzentrationen wird diese Zusatzstruktur als Folge abnehmender Meßgenauigkeit naturgemäß undeutlicher. - Die Verlustpeaks wiederho-

len sich wie bei den reinen Komponenten oberhalb des jeweiligen L_2 - Peaks in abgeschwächter Form.

Eine genaue Untersuchung der energetischen Lage der Eisen- und Nickelsignale führen zu den folgenden Ergebnissen:

- 5.) Von 0% bis etwa 30% Eisengehalt (Atom - %) der Proben steigt das Auftrittspotential der Nickel - $2 p_{3/2}$ - Elektronen um 0,5 eV an, um dann bis hin zu 85% Eisen konstant zu bleiben. (s. Abb.128.1)
- 6.) Das Auftrittspotential der Eisen - $2 p_{3/2}$ - Elektronen variiert kaum mit der Legierungszusammensetzung. (Im reinen Eisen liegt es eventuell geringfügig höher als in den Legierungen.) (s. Abb.128.1)
- 7.) Die energetische Breite kann verlässlich nur für die L_3 - Peaks beider Metalle angegeben werden, da die geringere Intensität der L_2 - Peaks (insbesondere am Nickel) eine zuverlässige Extrapolation der Peakflanken nicht erlaubt. Während die Peakbreite des Nickelsignals praktisch konstant bleibt (allenfalls mit sinkender Nickelkonzentration um 0,2 eV steigt), vergrößert sich die Breite des Eisenpeaks im Bereich von 16 - 100% Eisen deutlich um 0,6 eV, also immerhin um ~20% der Breite des Peaks vom reinen Eisen. Das gleiche Ergebnis erhält man am L_2 - Signal vom Eisen. (s. Abb.129.1 und 129.2)

Nach Abschnitt 2.1.5. und den Erfahrungen mit den reinen Komponenten Nickel und (insbesondere) Eisen muß angenommen werden:

$$\sqrt{\nu_{Ni} \cdot H_{Ni}} \sim N(E \geq E_F)_{max}^{Ni} \quad \text{bzw.} \quad \sqrt{\nu_{Fe} \cdot H_{Fe}} \sim N(E \geq E_F)_{max}^{Fe}$$

Mit den Molenbrüchen ν_i und den gemessenen Höhen der L_3 - Peaks H_i für Nickel und Eisen ergeben sich danach die in Tabelle 130.1 berechneten Ergebnisse. Die auf die Zustandsdichte der jeweiligen reinen Komponente normierten Werte

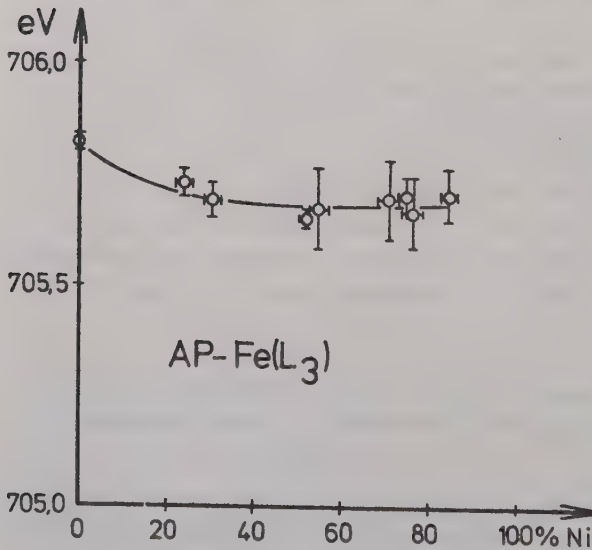
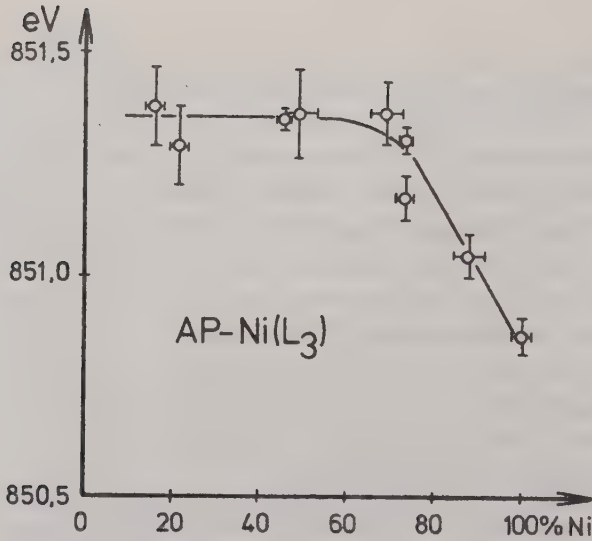


Abb.128.1 L_3 -Auftrittspotentiale von Eisen und Nickel als Funktion der FeNi-Legierungszusammensetzung.

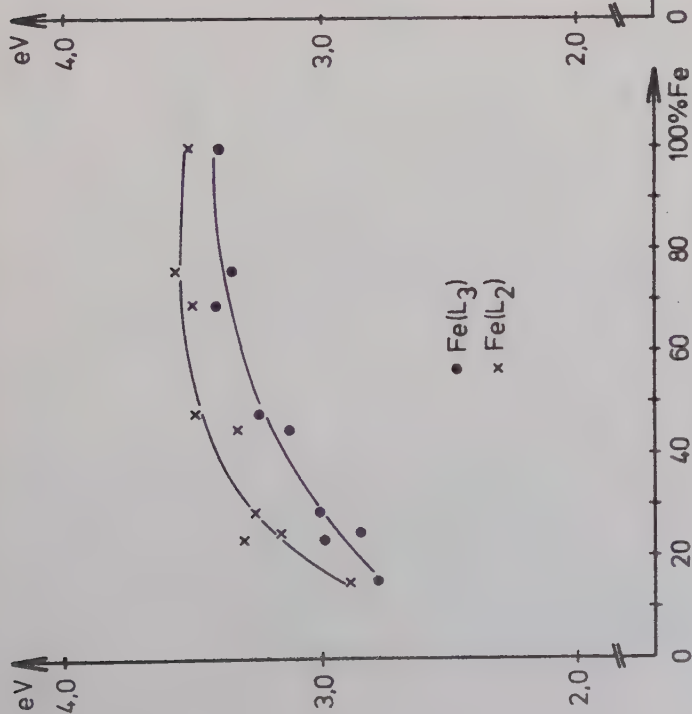


Abb. 129.1 Breite der $L_{2,3}$ -Peaks von Eisen als Funktion der FeNi-Legierungszusammensetzung.

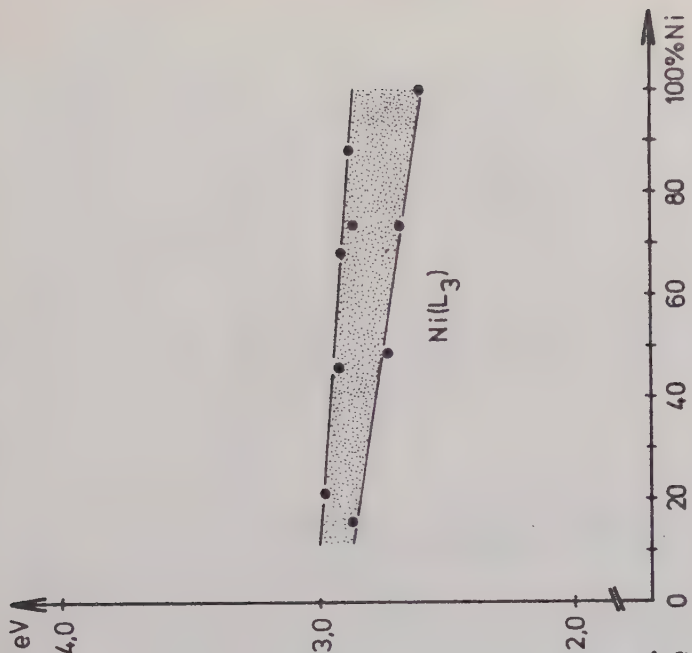


Abb. 129.2 Breite des $Ni(L_3)$ -Peaks als Funktion der FeNi-Legierungszusammensetzung.

FeNi	γ_{Ni}	H _{Ni}	γ_{Fe}	H _{Fe}	$\left[\gamma_{\text{Ni}}^{\text{H}_{\text{Ni}}} \right]$	$\left \gamma_{\text{Ni}}^{\text{H}_{\text{Ni}}} / \text{H}_{\text{Ni}}^{\text{O}} \right $	$\left[\gamma_{\text{Fe}}^{\text{H}_{\text{Fe}}} \right]$	$\left \gamma_{\text{Fe}}^{\text{H}_{\text{Fe}}} / \text{H}_{\text{Fe}}^{\text{O}} \right $
00100	1,0	19,4	0	0	4,405	1,000	0	0
1090	0,88	14,83	0,155	6,13	3,964	0,900	0,975	0,147
2080	0,735	13,17	0,235	10,53	3,111	0,706	1,573	0,237
3070	0,735	14,10	0,250	11,75	3,219	0,731	1,714	0,258
5050	0,490	9,75	0,450	18,85	2,186	0,496	2,989	0,450
6040	0,69	11,91	0,290	13,88	2,876	0,651	2,006	0,302
7030	0,46	8,28	0,480	20,93	1,952	0,443	3,170	0,477
8020	0,215	4,18	0,695	32,68	0,948	0,215	4,766	0,717
9010	0,16	3,95	0,76	34,17	0,795	0,180	5,096	0,767
10000	0	0	1,0	44,16	0	0	6,645	1,000

Tab. 130.1

$\sqrt{v_i H_i / H_i^0}$ sind in Abb. 132.1 als Funktion der Legierungszusammensetzung aufgetragen. Die Fehlerbalken sind für jede Probe gesondert berechnet und basieren sowohl auf geschätzten Maximalwerten für geometrische Fehljustierung (vergl. Abschnitt 2.1.4.5.) als auch auf den individuellen Streuungen in den einzelnen Spektren. Aus der Darstellung geht hervor, daß die lokalen Zustandsdichten beider Komponenten streng linear mit der Konzentration abnehmen, d.h. $n(E \geq E_F)_{\max}^i$, die die APS - Peakhöhe bestimmende Zustandsdichte pro Atom bleibt konstant.

4.3.1.3. Diskussion

Das auffälligste Meßergebnis an der FeNi - Legierungsreihe ist die Zunahme des Auftrittspotentials der Ni - 2 p_{3/2} - Elektronen um 0,5 eV im Bereich von 100 - 70% Nickel, dessen Konstanz unterhalb von 70% und insbesondere das Fehlen einer entsprechenden Änderung am Auftrittspotential des Fe(L₃) - Peaks. Als mögliche Ursachen hierfür sind grundsätzlich die folgenden Effekte denkbar:

- 1.) Gitterkonstante und/oder Gittertyp ändern sich bei einer kritischen Konzentration sprunghaft.
- 2.) Es treten intermetallische Verbindungen auf.
- 3.) Die elektronischen Eigenschaften "allein" ändern sich unstetig.

ad 1.) Gittereffekt

Abb. 121.1 reproduziert das bei Hansen (Lit. 152) wiedergegebene Zustandsdiagramm für das System Eisen - Nickel von Owen und Liu (Lit. 156). Danach kristallisieren FeNi - Legierungen im thermodynamischen Gleichgewicht oberhalb 70% Nickel und 200 °C im fcc - Gitter und unterhalb 10% Nickel bei 200 °C im bcc - Gitter. Im Zwischengebiet findet Umwandlung statt. Allerdings ist unterhalb 500 °C das System extrem diffusionsträge (Lit. 156, 150, 151), so daß

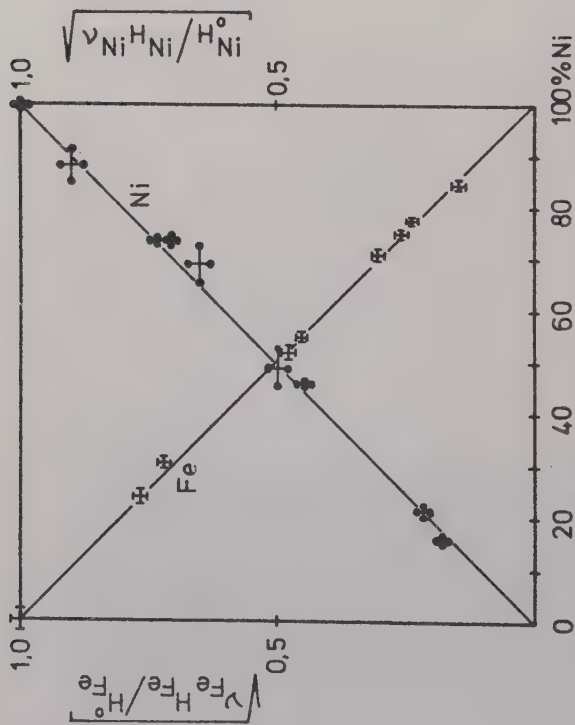


Abb.132.1 Lokale Zustandsdichten $N_{\text{max}}(E \geq E_F)$ am Ort von Fe- und Ni-Atomen in FeNi-Legierungen.

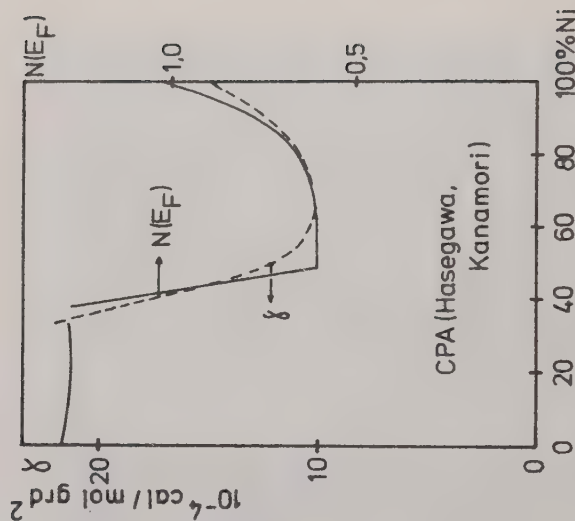


Abb.132.2 $N(E_F)$ von FeNi-Legierungen nach Bandstrukturberechnungen von Hasegawa & Kanamori. γ = elektronische spezifische Wärme.

Gleichgewichtseinstellung auch unter größtem Zeitaufwand praktisch nicht erreicht wird. Wichtiger als die Gleichgewichtsbedingungen ist somit die Betrachtung metastabiler Zustände im Konzentrationsbereich oberhalb 30% Eisen. In Abb. 121.2 sind daher gleichzeitig die "realen" Umwandlungskurven nach Jones und Pumphrey (Lit. 157) gestrichelt eingezeichnet, wie sie nach vielfachem Heizen und Abkühlen erhalten wurden. Danach liegen Legierungen mit mehr als 35% Nickel oberhalb - 200°C im fcc - Gitter vor. (Kohlenstoffspuren stabilisieren zusätzlich die fcc - Struktur (Lit. 158).) Ihre Gitterkonstante steigt im gleichen Konzentrationsbereich linear an (Lit. 159, 158, 160).

Es muß also davon ausgegangen werden, daß die untersuchten FeNi - Proben in weiten Bereichen im fcc - Gitter vorliegen. Der Knick in der Konzentrationsabhängigkeit des Aufttrittspotentials der Ni - 2 $p_{3/2}$ - Elektronen kann somit nicht durch eine entsprechende Unstetigkeit von Gittertyp und Gitterkonstanten als Funktion der Legierungszusammensetzung gedeutet werden. Umgekehrt macht sich die Abweichung von der linearen Variation der Gitterkonstanten unter ~40% Ni und der Wechsel in das bcc - Gitter bei ~20% Ni in keiner Weise am Aufttrittspotential des Ni(L_3) - Peaks bemerkbar.

Setzt man allerdings den Fall, daß die Diffusionsträgheit nur für das Volumen gilt und zusätzlich die tatsächliche Temperatur der Proben oberflächlich höher als die bei APS - Messungen makroskopisch bestimmte von ~150 °C ist, dann kann man nicht ausschließen, daß oberflächlich doch thermodynamische Gleichgewichtseinstellung erfolgt (vergl. auch S. 122). Die fcc - Phase wäre dann bei ~200 °C nur bei 100 - 70% Nickel stabil. Der beginnende Phasenwechsel bei 70% Nickel würde dann gerade mit dem Knick von Abb. 128.1 korrelieren.

Insgesamt jedoch liefert der Gittereffekt keine einfache und eindeutige Erklärung für den Verlauf des Aufttrittspo-

tentials der Ni - $2 p_{3/2}$ - Elektronen, insbesondere auch da eine korrespondierende Verschiebung am Fe - $2 p_{3/2}$ - Niveau nicht auftritt.

ad 2.) Verbindungsbildung

Der Knick in der Konzentrationsabhängigkeit des Ni(L_3) - Auftrittspotentials liegt auffälligerweise im Existenzgebiet der intermetallischen Phase Ni_3Fe (Lit. 152). Im Zusammenhang mit der Verbindungsbildung muß man eine Polarisierung der Fe-Ni - Bindung annehmen; der Exzeßanteil der freien Bildungsenthalpie durchläuft bei 65 - 70% Nickel ein Maximum (Lit. 161, 162).

Gestützt durch die Beobachtung, daß sich Nickel durch Tempern an der Oberfläche anreichert (s.S.123), könnte man annehmen, daß das Eisen über den gesamten Konzentrationsbereich an der Oberfläche stets als Ni_3Fe vorliegt. Nickel läge dann von 100 - 70% Ni sowohl als Ni_3Fe als auch als reines Metall vor. Die Überlagerung beider Nickelzustände könnte die Erhöhung des Auftrittspotentials (ähnlich wie im Falle der Oxydation des Eisen) erklären, wenn man Elektronenübergang von Ni - auf Fe - Atome voraussetzt. Unterhalb 70% Nickel sollte - ermöglicht durch die Nickelanreicherung - an der Oberfläche ausschließlich Ni_3Fe vorliegen. Diese Vorstellung würde den Knick in Abb. 128.1 erklären und dem konstanten Auftrittspotential der $Fe(2 p_{3/2})$ - Elektronen in den Legierungen genügen.

Die Nickelanreicherung kann andererseits nicht so weit gehen, daß die Oberfläche ausschließlich aus Ni_3Fe - Phase besteht, weil dann AES unterhalb von 70% Nickel konstante Oberflächenzusammensetzung anzeigen müßte, was tatsächlich nicht der Fall ist. Wenn hier also Ni_3Fe neben überschüssigem Eisen vorliegt, sollte man am Eisenpeak analog den Verhältnissen am Nickelpick eine Verschiebung der Schwellenergie erwarten. Diese Verschiebung sollte zu einer Er-

niedrigung des $\text{Fe}(\text{L}_3)$ - Auftrittspotentials führen, die in erster Näherung aufgrund der stöchiometrischen Zahlen mindestens von gleicher Größenordnung wie beim Nickel sein müßte. Tatsächlich jedoch ergeben die Messungen keine nennenswerte chemische Verschiebung gegenüber dem reinen Eisen. Auch die Ausdehnung des Existenzbereichs von Ni_3Fe an der Oberfläche über den gesamten Konzentrationsbereich ist eine wenig realistische Annahme, denn es ist auch ausgeprägte Nahordnung im Bereich von 25 - 35% Fe unter Bildung von NiFe und NiFe_3 beobachtet worden (Lit. 163, 164).

Die Annahme der oberflächlichen Ausscheidung von Ni_3Fe gibt somit wiederum keine Erklärung für die gemessenen Auftrittspotentiale der L_3 - Peaks von Eisen und Nickel.

ad 3.) Elektronischer Effekt

Hier sollen Veränderungen der elektronischen Struktur in Legierungen angedeutet werden, die nicht von den unter 1.) und 2.) beschriebenen "äußeren" Erscheinungen von Gitterwechsel und Verbindungsbildung begleitet sein müssen.

a) Interatomare Ladungsübertragung

Elektronentransfer zwischen Ni - und Fe - Atomen als naivste Erklärung für eine Verschiebung der Auftrittspotentiale ist unter Punkt 2.) bereits ausgeschlossen worden, da nur am Nickel ein Effekt auftrat, ein korrespondierender am Eisen aber fehlt.

b) Intraatomare Reorganisation

An TiNi - Legierungen haben Houston und Park (Lit. 75) für beide Legierungspartner Verschiebungen der L_3 - Auftrittspotentiale gefunden. Erstaunlicherweise nimmt in beiden Fällen die Schwellenergie der $2\text{p}_{3/2}$ - Elektronen zu. Beim Titan beträgt die Erhöhung 0,6 eV, beim Nickel 0,8 eV. Zum gleichen Befund führen Messungen der Röntgenemission von Källne (Lit. 165). Danach sinkt die Energie der $\text{K}\alpha$ - Linien

sowohl für Nickel (0,7 eV) als auch für Titan (0,6 eV). Obwohl Ladungsübertritt vom Nickel zum Titan für dieses Legierungssystem diskutiert worden ist (Lit. 166), schließt die gleiche Richtung der in obigen beiden Arbeiten gefundenen Verschiebung diesen Effekt aus. Vielmehr wird von Källne (Lit. 165) die gleichsinnige Verschiebung bei Nickel und Titan durch eine intraatomare Reorganisation der Elektronenkonfiguration beider Spezies gedeutet. Mit Hilfe eines modifizierten Hartree - Fock - Slater - Programms konnte dort gezeigt werden, daß sich durch eine Reorganisation der Valenzelektronen - Konfiguration des Titans von $3d^3 4s^1$ in $3d^2 4s^2$ die gemessene Verschiebung theoretisch simulieren läßt. Ebenso ergibt die Umbesetzung $3d^9 4s^1 \rightarrow 3d^8 4s^2$ die gemessene Veränderung in der $K \alpha_1 \alpha_2$ - Emission des Nickels. Beide Reorganisationen übertragen d - Elektronen in Orbitale mit s - Symmetrie. d - Elektronen besitzen eine näher an den Kern reichende Radialverteilung als s - Elektronen. In beiden Fällen nimmt somit durch den Verlust an kernnahen d - Elektronen die innere Abschirmung ab und damit die Bindungsenergie innerer Elektronenniveaus zu. Die berechneten Werte stimmen auch numerisch gut mit den gemessenen überein. Es wird noch betont, daß diese Modellrechnung jedoch nur für die inneren 2p - Niveaus zu richtigen Ergebnissen führt (damit also auf die vorliegenden APS - Daten übertragen werden kann!), für die $K \beta_{1,3}$ ($3p_{3/2,1/2} \rightarrow 1s$) - Emissionslinie aber schon nicht mehr gilt.

In Lit. 165 werden gleichzeitig Meßergebnisse von TiFe und TiCo - Legierungen veröffentlicht. In beiden Fällen treten lediglich Verschiebungen am Ti - 2p - Niveau auf, während solche bei Eisen und Kobalt nicht gefunden werden.

Die Analogie zu den vorliegenden APS - Meßergebnissen fällt ins Auge. Auf der Basis einer solchen Elektronenreorganisation können die gefundenen Konzentrationsabhängigkeiten der L_3 - Auftrittspotentiale von Eisen und Nickel in den FeNi - Legierungen wie folgt gedeutet werden: In den Legie-

rungen bleibt die Elektronenkonfiguration am Ort von Eisenatomen gegenüber der des reinen Eisens nahezu unverändert. Die Gegenwart der Eisenatome bewirkt jedoch am Ort von Nickelatomen eine Reorganisation des $3d4s$ - Bandes. Diese Reorganisation nimmt von 0 - 30% Eisen zu und erreicht oberhalb von 30% Eisen einen konstanten Wert. Damit ist jedoch noch nichts darüber ausgesagt, wie die Umbesetzung durch die Eisenatome induziert wird, und warum sie oberhalb 30% Eisen unverändert bleibt. In der Literatur lassen sich nun tatsächlich zahlreiche Hinweise finden, die einerseits die unterschiedliche Elektronenreorganisation an Eisen- und Nickelatomen in FeNi - Legierungen stützen und andererseits die Unstetigkeit bei 30% Eisengehalt belegen. Sie werden im Folgenden besprochen.

Die Beugung langsamer Neutronen liefert Aufschluß über die Verteilung des magnetischen Moments in der unmittelbaren Umgebung von Gitteratomen. Da bei Übergangsmetallen die ungepaarten Elektronenspins gerade mit den Valenzelektronen verknüpft sind, liefert diese Methode direkte Information über die Elektronenstruktur von Legierungen. Collins und Low (Lit. 167) haben den Einfluß von geringen Nickel- bzw. Eisenzusätzen auf die räumliche Verteilung des magnetischen Moments von polykristallinem Eisen bzw. Nickel untersucht. Sie finden scharf lokalisierte Momente von $2,8 \pm 0,2 \mu_B$ (Bohr - Magneton) für die Eisenplätze und $0,6 \mu_B$ für die Nickelplätze. Auch ein Vergleich mit Messungen an konzentrierteren Eisen - Nickel - Legierungen (Lit. 168) sowie der Befund von Mook (Lit. 169), daß sich die Sättigungsmagnetisierung von geordneten und ungeordneten Legierungen nur um 5% unterscheidet, führen zu dem Schluß, daß die Momente kaum umgebungsabhängig sind. Cable und Wollan (Lit. 151) bestätigen sowohl die scharfe Lokalisierung der magnetischen Momente als auch ihre Werte. Sie geben darüber hinaus die räumliche Dichteverteilung des magnetischen Moments am Ort von Fe- und Ni - Atomen in geordneten und ungeordneten FeNi - Legierungen an und deuten sie durch

entsprechende Population der durch Kristallfeldaufspaltung gebildeten Fe - bzw. Ni - $3d$ - Unterniveaus. Danach ist die Verteilung um Eisenatome nahezu kugelsymmetrisch. Die Population ihrer T_{2g} - Orbitale ist mit 54 - 56% sowohl für geordnete und ungeordnete fcc - FeNi - Legierungen als auch für fcc - Au_3Fe fast identisch. Demgegenüber ist die Verteilung um Nickelatome sowohl im reinen fcc - Nickel ($81\% T_{2g}$) (Lit. 169) als auch in den genannten fcc - FeNi - Legierungen ($74\% T_{2g}$) stark asymmetrisch. Die Änderung des Ni - T_{2g} - Charakters in den Legierungen entspricht einer Verschiebung von 0,66 Elektronen pro Atom aus dem T_{2g} - Band in das E_g - Band, ohne daß sich dabei wesentlich etwas am Gesamtmoment der Nickelatome ändert. Die T_{2g} - Niveaus liegen überwiegend im Ni - Minoritätsband. Die Abnahme des T_{2g} - Charakters wird mit der steilen Abnahme der Zustandsdichte am Fermi - Niveau bei Zugabe von Eisenatomen in Verbindung gebracht, die aus Berechnungen von Hasegawa und Kanamori mit der CPA - Methode (s.S.139) für fcc - FeNi - Legierungen folgt (Lit. 170, 171).

Diese Zitate zeigen, daß Elektronenreorganisation tatsächlich auftreten und allein auf die Nickelatome beschränkt sein kann, ohne daß damit gleichzeitig korrespondierende Änderungen an den Eisenatomen verbunden sein müssen.

Zur Deutung des Knicks im Verlauf des Auftrittspotentials der Nickel - $2 p_{3/2}$ - Elektronen als Funktion der Legierungskonzentration sei in erster Linie auf eine Arbeit von Campbell (Lit. 172) verwiesen. Dort wird die Abhängigkeit des Widerstandes von Ferromagnetika von der relativen Orientierung von Magnetisierung und elektrischem Feld mit deren Bandstruktur korreliert. Als "spontane Widerstands - Anisotropie" bezeichnet man den Quotienten $\Delta \varrho / \bar{\varrho} = (\varrho_{\parallel} - \varrho_{\perp}) / \bar{\varrho}$; $\bar{\varrho}$ = mittlerer Widerstand, $\varrho_{\parallel}$ und $\varrho_{\perp}$ = Widerstände parallel und senkrecht zur Magnetisierungsrichtung. $\Delta \varrho / \bar{\varrho}$ kann mit den partiellen Widerständen der Spin $\uparrow$ - und Spin $\downarrow$ - Subbänder in Verbindung gebracht und als Kriterium für die

Stärke eines Ferromagneten verwendet werden. Ein Ferromagnet gilt danach als "stark", wenn an der Fermi - Fläche nur $\text{Spin}\downarrow$ - d - Elektronen auftreten. Ein "schwacher" Ferromagnet besitzt dort d - Elektronen beider Spinrichtungen. In Lit. 172 wird im Bereich von 30 - Gew.% Eisen eine drastische Änderung von $\Delta g/\bar{g}$ beobachtet. Unter 30 - Gew.% Eisen liegt starker Ferromagnetismus vor, darüber schwacher, so daß entgegen den Berechnungen von Hasegawa und Kanamori (Lit. 170, 171) (s.u.) bereits oberhalb 25% Eisen $\text{Spin}\uparrow$ - Zustandsdichte am Fermi - Niveau von Eisenatomen beige-steuert wird. Auch Messungen des elektrischen Widerstandes und der thermoelektrischen Kraft bei tiefen Temperaturen lassen sich damit interpretieren, daß wenigstens bis hinab zu 40% Eisen eine hohe $\text{Spin}\uparrow$ - Zustandsdichte am Fermi - Niveau existiert (Lit. 173).

Ursache für die fehlende $\text{Spin}\uparrow$ - Zustandsdichte am Fermi - Niveau und die asymmetrische Momentenverteilung um die Nickelatome soll im Bereich von 100% Ni bis Ni_3Fe abstoßende Wechselwirkung zwischen den Eisenatomen sein (Lit. 151, 172). Oberhalb 25 - 30% Eisen treten im fcc - Gitter zwangsläufig zunehmend nächst - nachbarliche Fe-Fe - Paare auf, womit Übergang zu antiferromagnetischem Verhalten verknüpft sein soll (Lit. 174, 175, 150).

Hasegawa und Kanamori (170, 171, 176) haben die Bandstruktur von FeNi - Legierungen mit Hilfe der "coherent potential" - Approximation (Lit. 177, und siehe S. 175) unter Einbeziehung von Austauschwechselwirkungen sowohl für den bcc - als auch den fcc - Fall berechnet. Ihre Ergebnisse sehen sie im Einklang mit der mit Neutronenbeugung gemessenen Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Momente von Eisen und Nickel (s.o. und Lit. 168, 178). Für die Zustandsdichte am Fermi - Niveau erhalten sie den in Abb. 132.2 wiedergegebenen Verlauf. Die steile Abnahme von $N(E_F)$ im Bereich hoher Nickelkonzentrationen soll aus einer starken

Deformation des Spin $\downarrow$ - Nickelbandes folgen. Der starke Wiederanstieg von $N(E_F)$ bei 50 - 55% Eisen wird nach dieser Arbeit darauf zurückgeführt, daß hier das Spin $\uparrow$ - Band vom Eisen durch das Fermi - Niveau tritt. In der Konzentrationsabhängigkeit der elektronischen spezifischen Wärme für die fcc - FeNi - Legierungen (Lit. 175, 179), die in erster Näherung der Zustandsdichte am Fermi - Niveau proportional ist, sehen Hasegawa und Kanamori eine mögliche Bestätigung ihrer theoretischen $N(E_F)$ - Kurve. Sie räumen jedoch ein, daß sie die kritische Konzentration für den Übergang von starkem zu schwachem Ferromagnetismus nicht genau angeben können und daß das Ansteigen der elektronischen spezifischen Wärme bei 50% Eisen andere Gründe als die Zunahme von $N(E_F)$ haben kann, z.B. den oben genannten Ferromagnetismus von Fe-Fe - Paaren.

Neben der Unstetigkeit der magnetischen Stärke gibt es weitere physikalische Größen, die für das System Eisen - Nickel im Bereich um 30% Eisen eine auffällige Änderung erfahren: Die Curie - Temperatur durchläuft für fcc - FeNi - Legierungen bei 35% ein Maximum (Lit. 150). Nach Dixon et al. (Lit. 175) nimmt der Koeffizient der elektronischen spezifischen Wärme bei 35% Eisen ein Minimum an, und ebenfalls bei 35% Eisen weist der Koeffizient des Gitteranteils der spezifischen Wärme einen ausgeprägten Knick auf. Oberhalb 30% Eisen sinkt der elektrische Widerstand trotz steigendem äußeren Magnetfeld, was Campbell (Lit. 172) als weiteren Beweis für schwachen Ferromagnetismus in diesem Konzentrationsbereich wertet. Nach Dench (Lit. 162) und Steiner und Kisement (Lit. 180) liegt das Maximum der Mischungswärme für das System Eisen - Nickel bei 65 - 70% Nickel. Und schließlich zeigt auch der Selbstdiffusionskoeffizient (in erster Näherung mit der Gitterenergie korreliert (Lit. 181)) von Eisen in FeNi - Legierungen als Funktion der Konzentration bei 70% Nickel einen mit steigender Temperatur zunehmend ausgeprägten Knick (Lit. 182). Er steigt im Bereich unter 30% Eisen steiler an (und ist darüberhinaus größer

als der von Nickel (Lit. 183 ; vergl. S. 155).

Die in dieser Arbeit vorgelegten APS - Resultate bezüglich der Auftrittspotentiale für das L_3 - Niveau von Eisen und Nickel lassen sich qualitativ in das Bild einfügen, das die zitierten Messungen von den FeNi - Legierungen vermitteln: a) Reorganisation der Valenzelektronen wird nur an Nickelatomen beobachtet. b) Die (gemittelte) elektronische Struktur im Bereich des Fermi - Niveaus der FeNi - Legierungen erfährt bei 20 - 30% Eisen eine unstetige Veränderung. Da hiervon im wesentlichen die d - Orbitale betroffen sind, ist ein entsprechend diskontinuierlicher Einfluß auf die inneren 2p - Niveaus wahrscheinlich (s.S.136).

Was andererseits die aus den APS - Peakhöhen ermittelten lokalen Zustandsdichten von Eisen und Nickel entsprechend Abb.132.1 betrifft, so weisen sie keinerlei Diskontinuität auf, und stehen damit scheinbar im Widerspruch zu den Berechnungen von Hasegawa und Kanamori. Solange jedoch keine drastische Veränderung der F o r m des Leitungsbandes am Ort von Eisenatomen auftritt und nur dessen Spin - Subbänder relativ zum Fermi - Niveau verschoben werden, wie es von Campbell (Lit. 172) als Ursache für die veränderten magnetischen Eigenschaften der Legierungen angenommen worden ist, ist nach den Befunden am reinen Eisen auch keine Diskontinuität in der Konzentrationsabhängigkeit der Höhe des APS - $Fe(L_3)$ - Signals zu erwarten. Die Peakhöhe war danach nicht mit der Zustandsdichte am Fermi - Niveau, sondern mit der maximalen Zustandsdichte oberhalb von E_F korreliert. Entgegen den Ergebnissen von Hasegawa und Kanamori kann auch am Ort von Nickelatomen keine drastische Deformation des Valenzbandes auftreten. - Umgekehrt scheinen diese Abweichungen zwischen dem Verlauf der gemessenen APS - Peakhöhe und den aus anderen Messungen abgeleiteten starken Variationen der Zustandsdichte am Fermi - Niveau im Bereich von 20 - 40% Nickel zu bestätigen, daß die Höhe der

APS - Signale nicht unbedingt mit $N(E_F)$ korreliert ist, wie es das einfache Modell von Abschnitt 2.1.5. voraussagte, sondern primär durch die maximale freie Zustandsdichte oberhalb von E_F bestimmt wird.

Nach den zitierten Arbeiten soll der entscheidende Einfluß auf die elektronische Struktur der FeNi - Legierungen von den Eisenatomen ausgehen: Aufgrund ihrer großen elektronischen Reichweite (Lit. 151) induzieren sie elektronische Reorganisation an den Ni - Atomen, ohne selbst einer solchen zu unterliegen, und im Bereich niedriger Konzentration ist ihre Wechselwirkung untereinander von abstoßender Natur. Korreliert man dies mit der Struktur des fcc - Gitters, so erhält man möglicherweise ein zusammenfassendes Bild für die wiederholt im Bereich von 25 - 30% Eisen beobachtete Unstetigkeit der Abhängigkeit einer Größe von der Legierungszusammensetzung, wie sie auch in den vorliegenden APS - Meßergebnissen aufgetreten ist: Aufgrund ihrer abstoßenden Wechselwirkung streben die Fe - Atome untereinander möglichst große Abstände an. Im Bereich von 0 - 25% Eisen kann dieser Abstand größer/gleich der Gitterkonstanten von 3,55 Å (bei 25% Eisen und 290 °K) (Lit. 159) sein, indem die Eisenatome ungünstigstenfalls (im ideal geordneten Ni_3Fe) Würfecken der Elementarzelle besetzen. Tatsächlich verhält sich das System Eisen - Nickel thermodynamisch nicht ideal (Lit. 181, 161, 162, 184). Vielmehr erfolgt die Mischung exotherm, d.h. die Ausbildung von Ni-Fe - Bindungen ist begünstigt, und das Maximum der Mischungswärme liegt gerade bei 65 - 70% Nickel (Lit. 162). Oberhalb 25% Eisen müssen zwangsläufig nächst - nachbarliche Fe-Fe - Paare auftreten, welche gerade nach obigen Zitate die unstetigen Änderungen der elektronischen Eigenschaften verursachen sollen.

4.3.2. Oxydation der Eisen - Nickel - Legierungen

4.3.2.1. Vorbemerkungen und Experimentelles

Nach dem reinen Eisen wurde die Legierungsprobe mit einem Gehalt von 69% Nickel (FeNi 6040) einer sukzessiven Oxydation unterworfen. Die Reaktionsbedingungen gleichen denen bei Nickel, Eisen und den Palladium - Nickel - Legierungen: $\sim 500^{\circ}\text{C}$ Probertemperatur durch rückwärtiges Elektronenbombardement, 2×10^{-5} Torr Sauerstoffpartialdruck. Ausgehend von der reinen Probe veranschaulicht Abb. 144.1, daß als Folge sukzessiver Oxydation drastische Konzentrationsverschiebungen im Oberflächenbereich stattfinden. Während das Fe(650) - Augersignal etwa gleiche Höhe beibehält, schrumpft der Ni(850) - Augerpeak auf einen rudimentären Rest zusammen, der allerdings auch bei weiterer Oxydation nicht restlos verschwindet. Ebenso bleibt ein winziges APS - Ni(L₂) - Signal bestehen (Abb. 149.1).

Besonders deutlich wird die Nickelabnahme anhand der Veränderung der niederenergetischen Augerpeaks in Abb. 145.1. Die Peaks von metallischem Eisen und Nickel verschwinden allmählich und zurück bleibt das Spektrum von reinem Eisenoxid. Es fehlt im Oxydationsendzustand jegliche Andeutung eines NiO - Augerpeaks bei 56,5 eV.

Hieraus ergab sich die Frage, ob auch weniger als 30% Eisen ausreichen, das Nickel durch Oxydation völlig unter Eisenoxid verschwinden zu lassen? Durch Oxydation sämtlicher FeNi - Legierungen wurde daher die Untersuchung dieser oxydativ bedingten Konzentrationsverschiebungen auf den gesamten Konzentrationsbereich ausgedehnt. Nicht in allen Fällen wurde dabei von einer erneut gereinigten Probe ausgegangen. Die Proben FeNi 3070, 7030 und 9010 waren durch die Oxydation anderer Proben bereits in Mitleidenschaft gezogen und wurden ohne vorherigen Argonionenbeschuß sofort

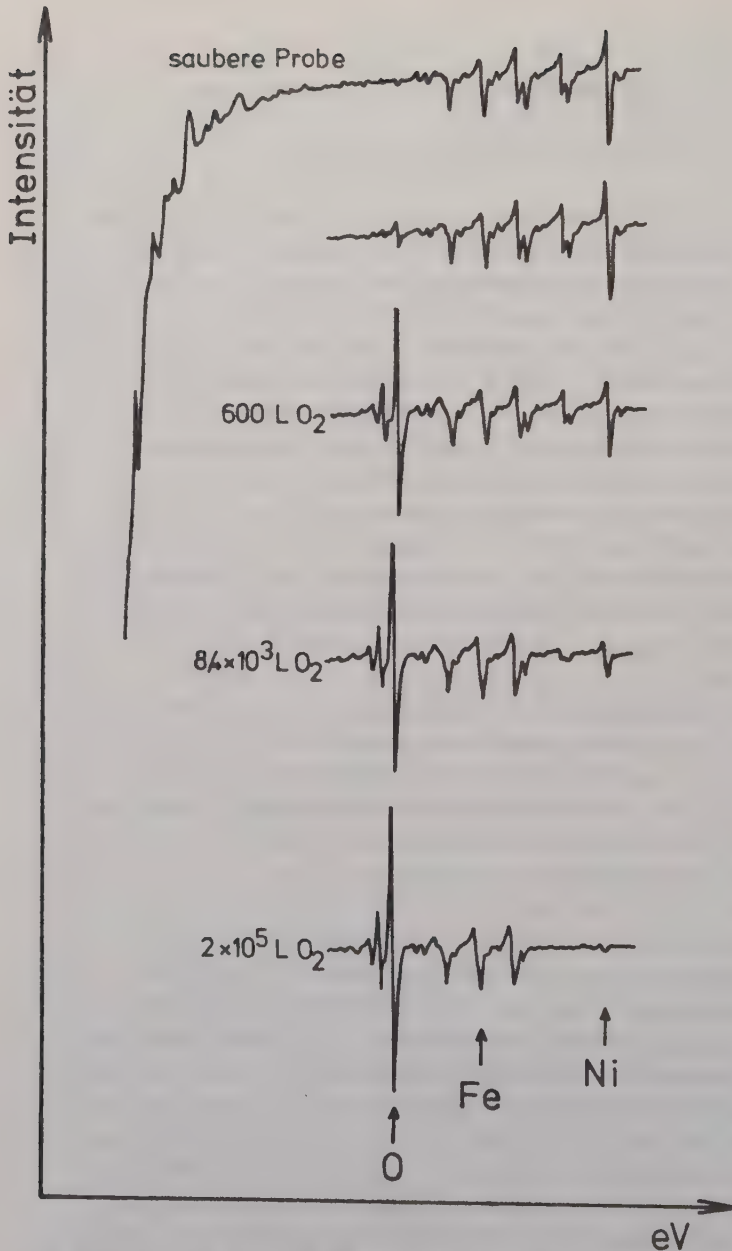


Abb.144.1 AES-Spektren einer sukzessive oxydierten FeNi-Legierung mit 69% Nickel (FeNi 6040).

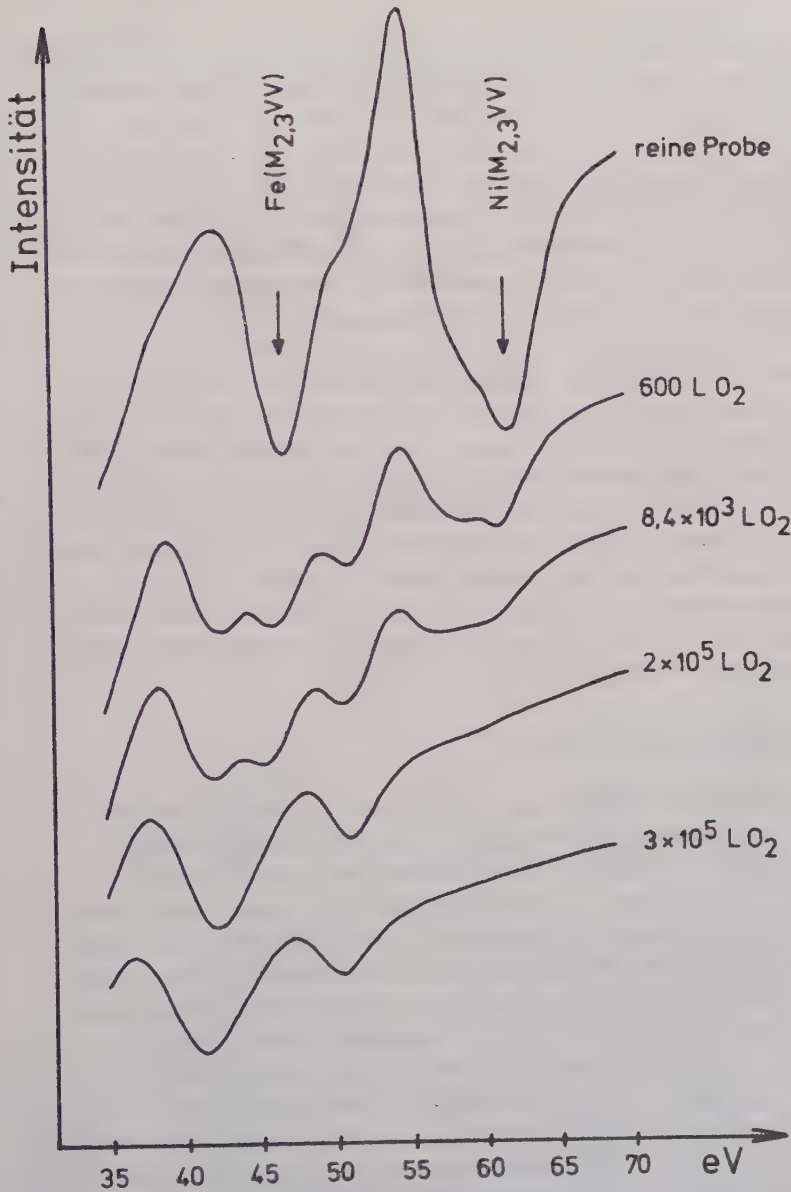


Abb.145.1 Niederenergetische AES-Spektren der sukzessive oxydierten FeNi-6040-Legierung.

vollkommen durchoxydiert, um nur den Endzustand zu studieren. Alle übrigen Proben wurden vorab durch Ionenbombardement (600 V, $\sim 15 \mu\text{A}$) reduziert (Lit. 86) und dann unter den oben genannten Bedingungen sukzessive bis zum konstanten Endzustand oxydiert. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Konzentrationsverschiebungen wurde FeNi 6040 nach vollständiger Oxydation durch 60-stündigen Argonionenbeschuß von der Oxidschicht befreit und erneuter Oxydation unterworfen, was zum gleichen Endergebnis führte.

Gemessen am Ni(850) - Augersignal des reinen Metalls gestattet die Meßempfindlichkeit, mit der nach Nickelresten im Oxydationsendzustand gesucht wurde, etwa 2% Nickel noch deutlich auszumachen. Gelegentlich trat trotz fehlendem AES - Signal ($\text{Ni} < 2\%$) ein schwaches APS - Nickel - Signal auf. Dies kann seine Ursache darin haben, daß APS über eine wesentlich größere Probenfläche integriert als AES. - Jede Probe wurde so lange oxydiert, bis sowohl an den Augerspektren als auch an den APS - Signalen keine Veränderungen mehr auftraten.

4.3.2.2. Meßergebnisse

Die oberflächlichen Konzentrationsverschiebungen der kompletten FeNi - Legierungsreihe nach beendeter Oxydation gehen aus den Auger - Peakhöhen hervor. Da sich jedoch die hierfür wichtigen Parameter bei Ausbildung einer Oxidschicht im Vergleich zur reinen Legierungsoberfläche ändern können und elektronenstimulierte Desorption von Sauerstoff die Emission von Sekundärelektronen verringern kann, sind in Abb. 147.1 nicht die absoluten Auger - Peakhöhen aufgetragen, sondern jeweils die Peakhöhen - Verhältnisse $\text{Fe}(650)/\text{O}(515)$ und $\text{Ni}(850)/\text{O}(515)$. Letzteres fällt in dieser Darstellung im Konzentrationsbereich 100 - 70% Nickel von 0,26 auf Null. Umgekehrt steigt im gleichen Konzentrationsbereich das Verhältnis $\text{Fe}(650)/\text{O}(515)$ von Null auf 0,22. Unterhalb 70% Nickel bzw. oberhalb 30% Eisen bleibt

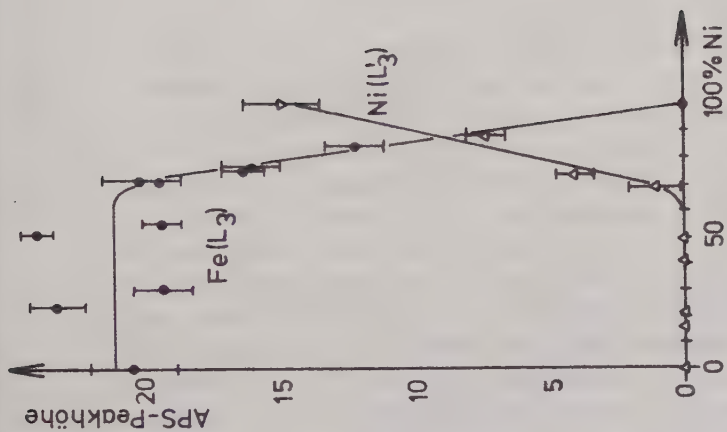


Abb. 147.2 Fe(L₃)- und Ni(L₃)-APS Peakhöhen im Oxydationsendzustand der FeNi-Legierungen.

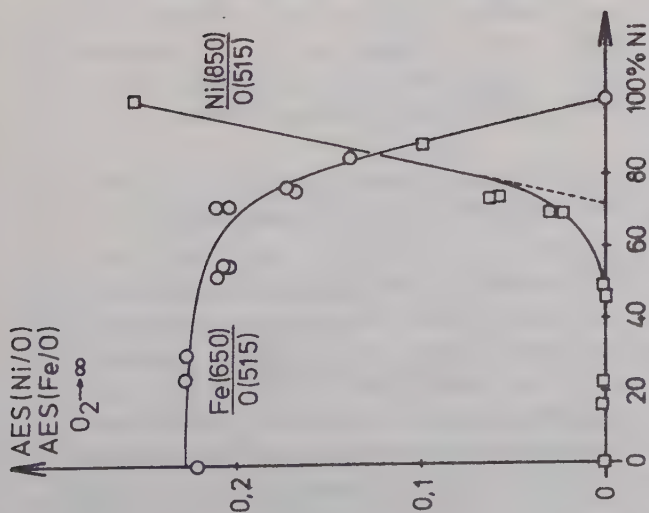


Abb. 147.1 Relative Fe- und Ni-Konzentrationen im Oxydationsendzustand aller FeNi-Legierungen.

$\text{Ni}(850)/\text{O}(515) = 0$, während $\text{Fe}(650)/\text{O}(515)$ konstant den Wert 0,22 annimmt, der schließlich auch nach vollständiger Oxydation des reinen Eisens erhalten wird.

Die absoluten Höhen der APS - Signale, wie sie sich nach erfolgter Oxydation einstellten, als Funktion der Legierungszusammensetzung ergeben ein völlig analoges Bild (s. Abb. 147.2). Mit steigender Anwesenheit von Nickeloxid sinkt die Höhe des APS - Peaks für Eisenoxid. Während jedoch für sämtliche Oxidproben einschließlich der des reinen Eisens die Form des Eisen - APS - Peaks gleich ist und entsprechend Abb. 147.2 unterhalb 30% Eisengehalt lediglich linear an Intensität abnimmt, weicht das verbleibende NiO - Signal mit sinkender Nickelkonzentration zunehmend von der Form des reinen, symmetrischen NiO - Peaks ab. Der Negativauschlag wird kontinuierlich kleiner und von der Legierung mit 69% Nickel - Ausgangskonzentration wird im Oxydationsendzustand nur noch ein winziger Positiv - Peak erhalten (Abb. 149.1). Gleichzeitig sinkt die Intensität des charakteristischen NiO - Satelliten bei 865 eV .

Abb. 150.1 gibt die niederenergetischen Augerspektren aller durchoxydierten Proben wieder. Erst oberhalb 69% Nickelgehalt bleibt ein schwaches Ni - Signal bei 56,5 eV sichtbar. Bei kleineren Nickel - Konzentrationen hinterbleibt das Spektrum des reinen Fe_3O_4 (vergl. S. 109 und S. 122)

Eine genaue Analyse der energetischen Lage der APS - Spektren führt im einzelnen zu den folgenden Ergebnissen:

- 1.) Die Darstellung des Verlaufs der L_3 - Auftrittspotentiale von Eisen und Nickel in den durchoxydierten Proben als Funktion der ursprünglichen Legierungszusammensetzung entsprechend Abb. 151.2 zeigt sehr deutlich, daß das Auftrittspotential des Nickelpeaks (der überhaupt nur bei einer Ausgangskonzentration von >69% Nickel erhalten wird) mit abnehmender Nickelkonzentration um etwa 0,4 eV sinkt. Umgekehrt steigt eventuell das Auftretts-

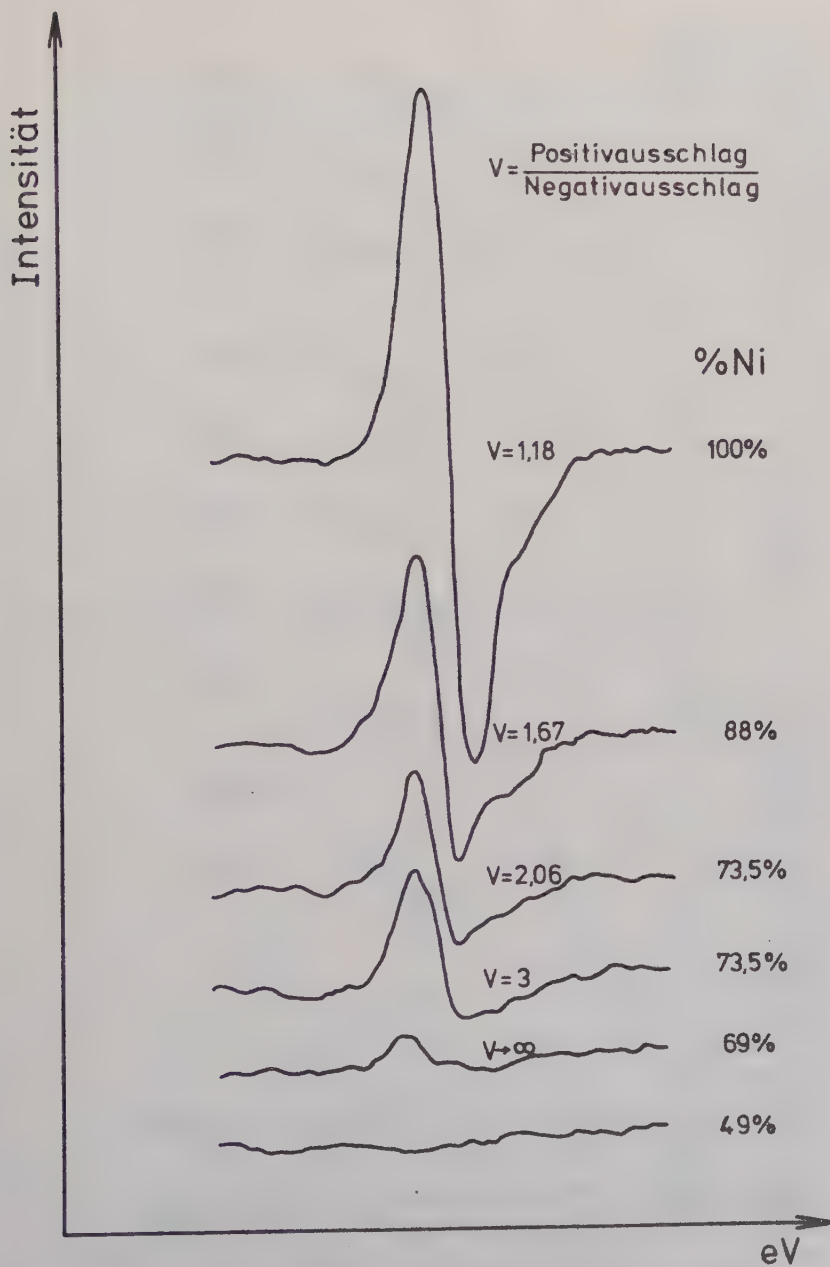


Abb.149.1 Ni(L₃)-APS Signal im Oxydationsendzustand der Ni-reichen FeNi - Proben.

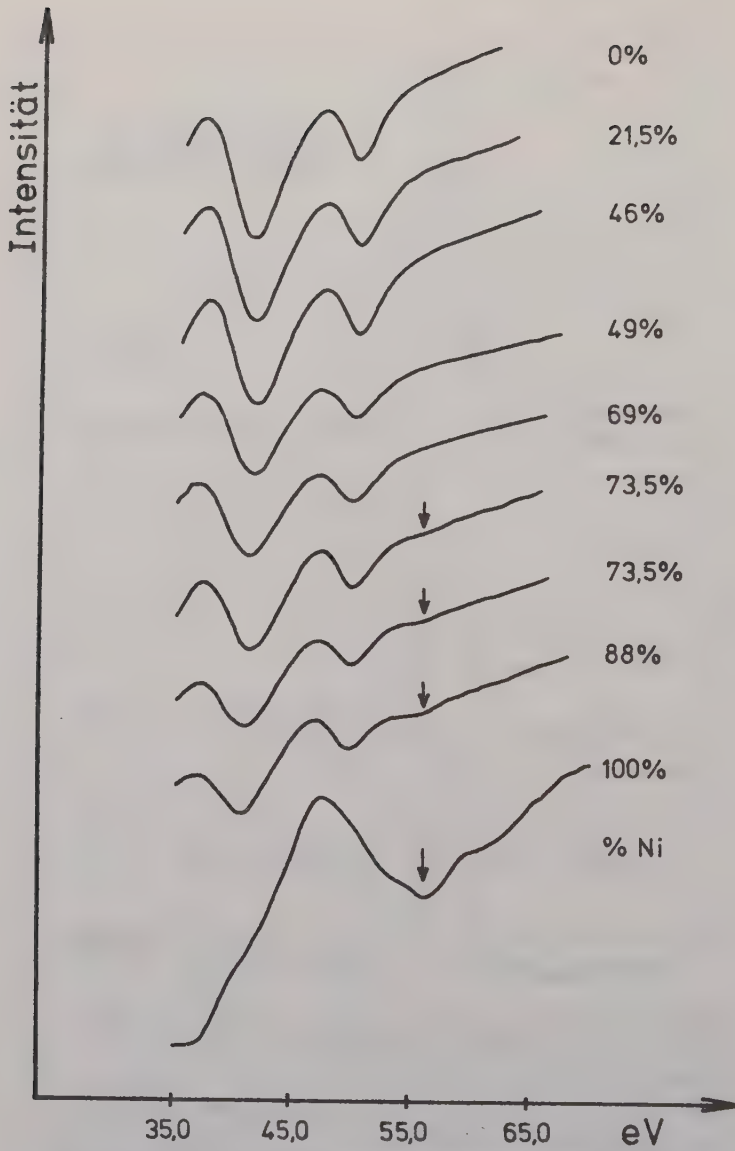


Abb.150.1 Niederenergetische AES-Spektren aller durchoxydierten FeNi-Proben.

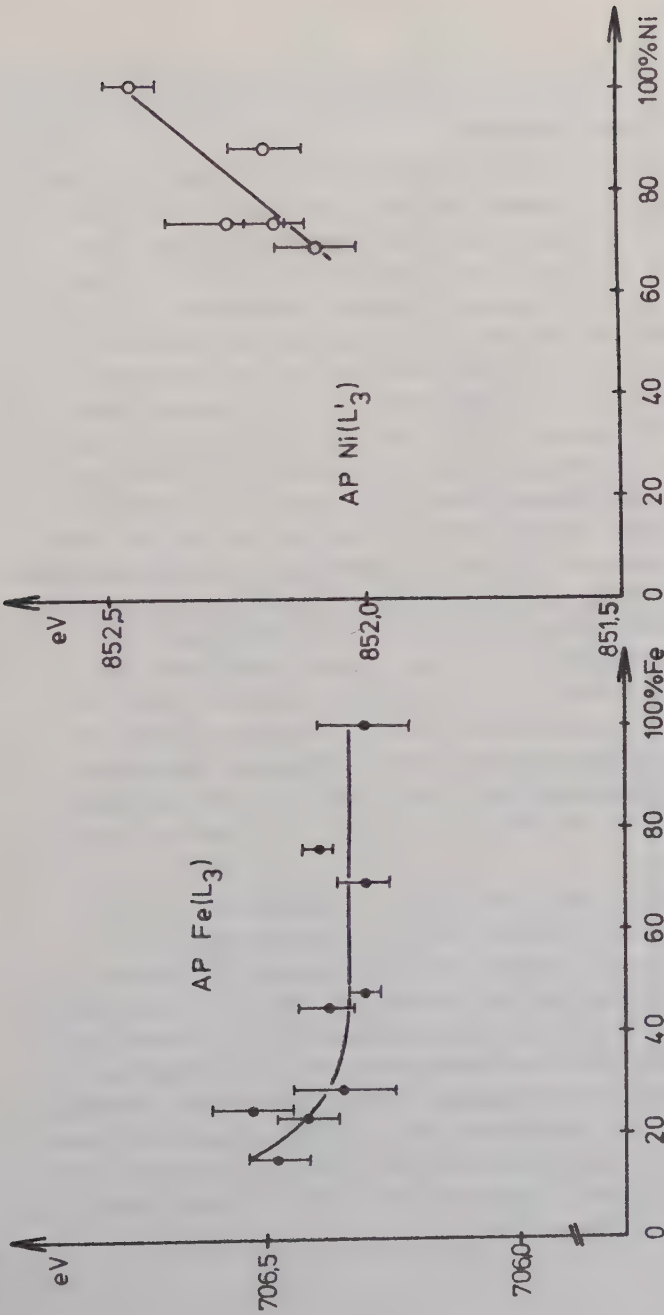
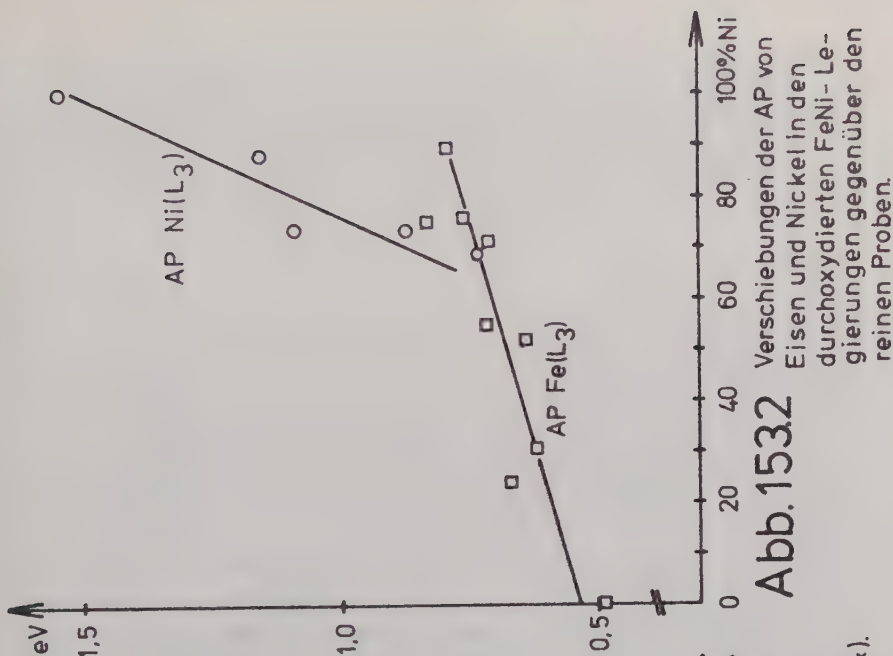
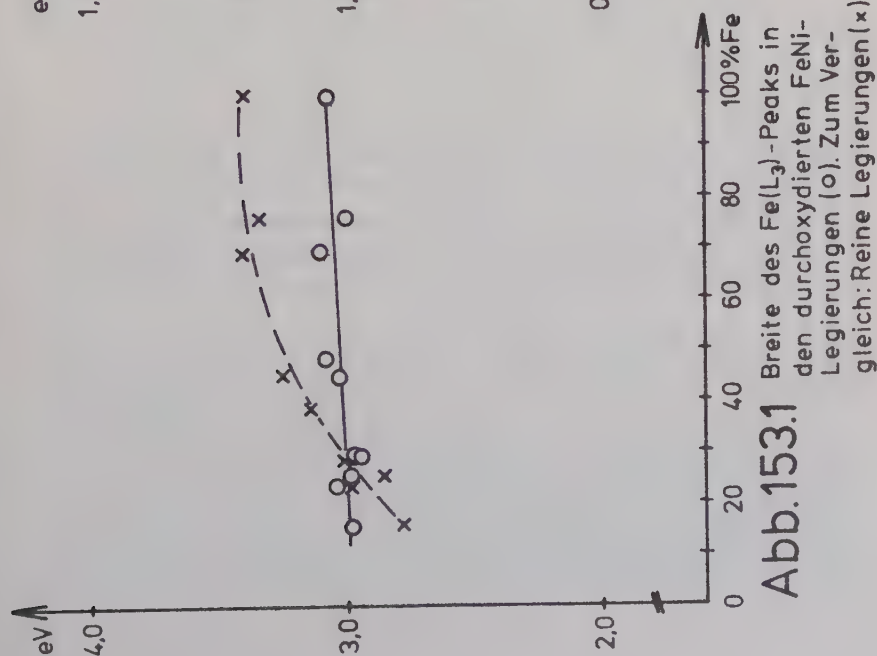


Abb. 151.1 $\text{Fe(L}_3\text{)}$ -Auftrittspotential
in den durchoxydierten FeNi-
Legierungen.

Abb. 151.2 $\text{Ni(L}'_3\text{)}$ -Auftrittspotential in
durchoxydierten FeNi-Le-
gierungen.

potential des $\text{Fe}(\text{L}_3)$ - Peaks im Bereich unterhalb 30% Eisen etwas an. Von 30 - 100% Eisen jedenfalls bleibt es vollkommen konstant.

- 2.) In den durchoxydierten Proben sind die Auftrittspotentiale der L_3 - Peaks von Eisen und Nickel verschoben gegenüber den Werten der entsprechenden reinen Legierung. In Abb. 153.2 sind die Verschiebungen als Funktion der Legierungskonzentration aufgetragen. Die Abweichung des $\text{Fe}(\text{L}_3)$ - Auftrittspotentials variiert zwischen 0,5 eV bei der Oxydation des reinen Eisens und 0,8 eV bei der Oxydation der eisenärmsten Legierung. Sie beträgt also im Mittel $\sim 0,7$ eV. Eine deutlichere Verschiebung erfährt das $\text{Ni}(\text{L}_3)$ - Auftrittspotential. Am reinen Nickel betrug diese $1,4 \pm 0,2$ eV (s. S. 92). Bis zu einer Nickelkonzentration von 69% sinkt dieser Wert auf 0,7 eV ab. Unterhalb 70% ursprünglicher Nickelkonzentration verschwindet Nickel in den durchoxydierten Proben völlig von der Oberfläche, so daß hier selbstverständlich auch keine Verschiebung mehr angegeben werden kann. (Legt man in diesem Konzentrationsbereich jedoch den Oxydationsgrad der Proben zugrunde, in dem gerade noch ein schwaches Nickelsignal sichtbar geblieben ist, so deutet sich eine weitere Verschiebung des Peaks in Richtung niedrigerer Energien an.)
- 3.) Während die Breite des $\text{Fe}(\text{L}_3)$ - Peaks in den reinen Legierungen vom Eisen bis zu den eisenarmen Proben um 0,6 eV abnahm, bleibt sie an den oxydierten Proben annähernd konstant bei einem Wert von 3,0 eV. Für Nickel läßt sich gesichert nur sagen, daß die Breite des L_3 - Peaks von allen oxydierten Proben schmalere ist als von den entsprechenden reinen Legierungen. Die Ermittlung der Peakbreite ist am Nickel prinzipiell ungenauer als beim Eisen, weil die Peaks erheblich kleiner sind (Ausnahme: Typischer NiO - Peak mit Negativauschlag!). (Abb. 153,1)



- 4.) An den Spinbahn - Aufspaltungen von Eisen und Nickel tritt durch Oxydation keine meßbare Änderung auf. Ebenso ist in den Spektren, in denen Nickel auch im Endzustand sichtbar bleibt, der NiO - Satellit 11 eV oberhalb des L_3 - Auftrittspotentials vorhanden.

4.3.2.3. Diskussion

Übereinstimmend weisen alle Befunde deutlich darauf hin, daß im Konzentrationsbereich von 0 - 70% Nickel im Oxydationsendzustand sowohl bei APS - als auch AES - Anregung konstante, von der Ausgangszusammensetzung unabhängige Verhältnisse vorgefunden werden: Nickel kann weder mit APS noch mit AES nachgewiesen werden. Das Verhältnis $AES(Fe/O)$ ist nahezu konstant. Die absolute Höhe sowie Form und Breite des $Fe(L_3)$ - APS - Peaks gleichen der des oxydierten reinen Eisens und das $Fe(L_3)$ - Auftrittspotential ist über den gesamten Konzentrationsbereich identisch mit dem des reinen Eisenoxids. Dies zwingt zu dem Schluß, daß alle Proben mit weniger als ~70% Nickel schließlich mit reinem Eisenoxid bedeckt sind, welches in Abschnitt 4.2.2.2. bereits als Fe_3O_4 identifiziert wurde. Die oberflächliche Eisenanreicherung zeigt sich auch darin, daß bei der Grenzkonzentration von 30% Eisen wohl im hochenergetischen Augerspektrum ein schwaches Nickelsignal auch bei sehr hohen Sauerstoff - Dosen bestehen bleibt, ein solches bei 56,5 eV aber kaum noch auszumachen ist.

Dagegen enthalten Legierungen mit mehr als 70% Nickel bzw. weniger als 30% Eisen nach der Oxydation eine "Mischung" beider Oxide an der Oberfläche. Die in diesem Konzentrationsbereich sowohl am NiO - als auch am Fe_3O_4 - APS - Signal auftretende Variation der Auftrittspotentiale spricht für einen wechselseitigen Einfluß beider Oxide auf ihre elektronische Struktur. Den gleichen Eindruck vermittelt die drastische Deformation des NiO - APS - Signals mit fallendem NiO - Anteil.

Die bevorzugte Bildung von Fe_3O_4 erklärt sich aus den deutlich unterschiedlichen freien Bildungsenthalpien von Fe_3O_4 und NiO bei 500°C . Aus EMK - Messungen ergeben sich nach Charette und Flengas (Lit. 185) die in Tabelle 154.1 zusammengestellten Beziehungen (Spalten 1 - 4).

$G_B^0 = A + BT$				
Reaktion	A	B	$\Delta G_B^0(773)$	$\frac{1}{n}\Delta G_B^0(773)$
$\text{Ni}_{(s)} + 1/2\text{O}_2 = \text{NiO}_{(s)}$	-55844	20,290	-40,160	-20,079
$\text{Fe}_{(s)} + 1/2\text{O}_2 = \text{FeO}_{(s)}$	-62952	15,493	-50,976	-25,488
$3\text{Fe}_{(s)} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$			-204,760	-29,251
$2\text{Fe}_{(s)} + 3/2\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$			-147,465	-29,493

Tab. 154.1

In Spalte 5 sind die freien Reaktionsenthalpien pro Atom der Verbindung bei 500°C berechnet. Der Wert für FeO kann sich noch vergrößern, da FeO von allen Oxiden am stärksten zu Kationenunterschluß neigt (Lit. 110). Die erhaltenen ΔG^0 - Werte gelten zwar für Normaldruck, in erster Näherung erweisen sich jedoch die Bildungsenthalpien pro Atom für jedes Eisenoxid bei 500°C um 30 - 50% größer als für NiO (vergl. auch Lit. 186).

Bereits bei den reinen FeNi - Legierungen war festgestellt worden, daß der partielle Diffusionskoeffizient von Eisen größer ist als von Nickel und darüberhinaus unterhalb ~30% Eisen ansteigt. Größerer Diffusionskoeffizient und höhere freie Reaktionsenthalpie bewirken die bevorzugte Bildung

von Fe_3O_4 an der Oberfläche. Die zunehmend begünstigte Diffusion unter $\sim 30\%$ Eisen erlaubt auch gegen die große Überzahl der (in den Legierungen oberflächlich angereicherten (s.S. 123)) Nickelatome eine Eisenanreicherung in der oxidischen Deckschicht.

Seit längerem ist bekannt, daß beim System Eisen - Nickel - Sauerstoff "interne Oxydation" auftritt (Lit. 141, 187). Hierbei reagiert bevorzugt das unedlere Metall und überdeckt die Legierung mit einer Oxidschicht, während sich das edlere Metall an der Metallphasengrenze anreichert und Oxidpartikel des anderen Metalls eingebettet enthält. Im Falle der Eisen - Nickel - Legierungen treten hierbei zwei diskrete Abschnitte im Oxydations - Zeitverhalten auf: 1) Bevorzugte Diffusion von Fe - Kationen durch die externe Oxidschicht nach außen. 2) Als Folge der Anreicherung des Nickels an der Metallgrenze wird die Diffusion von Sauerstoff nach innen schneller als die von Eisen nach außen. Es ist unmittelbar plausibel, daß der 2. Bereich zunehmend dominiert, je mehr Nickel von vornherein vorhanden ist, oder mit anderen Worten, bei geringer Eisenkonzentration ist die Metalloberfläche schon sehr bald derart an Eisen verarmt, daß nun umgekehrt Einwärtsdiffusion von Sauerstoff stattfindet und im APS - bzw. AES - Erfassungsbereich von $\sim 20 \text{ \AA}$ auch oxydiertes Nickel verbleibt.

Darüberhinaus existiert Nickelferrit $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (Lit. 110). Smeltzer et al. (Lit. 184, 188, 189) haben in mehreren Arbeiten das thermodynamische Gleichgewicht des Systems Eisen - Nickel - Sauerstoff untersucht. Während sie den Sauerstoffdissoziationsdruck auf elektrochemischem Wege gegen eine Fe/FeO - Referenzelektrode bestimmten, wurden die Konzentrationen in den koexistenten festen Phasen mit Hilfe der Mikrosonde ermittelt. Bei 1000°C finden sie, daß FeNi - Legierungen mit weniger als 80% Nickel mit Wüstit (FeO) im Gleichgewicht stehen, der nur Spuren an Nickel ($< 0,5 \text{ At\%}$) gelöst enthält. Legierungen mit einer Ausgangskonzentra-

tion von mehr als 80% Nickel dagegen stehen mit Fe - Ni - Spinell im Gleichgewicht, der mit steigender Legierungskonzentration auch zunehmende Mengen Nickel enthält. Durchweg findet jedoch eine starke Eisenanreicherung in der Oxidphase statt. Tabelle 157.1 reproduziert die Konzentrationen der bei 1000 °C koexistenten Phasen (Lit. 184).

Legierung		Oxidphase			
At% Ni	At% Fe	Typ	At% Ni	At% Fe	Formel
59,5	40,5	Wüstit	-	47,8	$\text{Fe}_{0,917}\text{Ni}_{0,002}\text{O}$
65,5	34,5	"	-	47,6	$\text{Fe}_{0,912}\text{Ni}_{0,003}\text{O}$
70,6	29,4	"	-	47,3	$\text{Fe}_{0,902}\text{Ni}_{0,006}\text{O}$
73,5	26,5	"	-	47,1	$\text{Fe}_{0,897}\text{Ni}_{0,006}\text{O}$
75,7	24,3	"	-	47,1	$\text{Fe}_{0,895}\text{Ni}_{0,007}\text{O}$
81,8	18,2	Spinell	0,9	41,9	$\text{Ni}_{0,06}\text{Fe}_{2,91}\text{O}_4$
91,6	8,4	"	1,3	41,6	$\text{Ni}_{0,09}\text{Fe}_{2,91}\text{O}_4$
95,2	4,8	"	5,3	37,5	$\text{Ni}_{0,37}\text{Fe}_{2,63}\text{O}_4$
98,7	1,3	"	8,6	34,2	$\text{Ni}_{0,60}\text{Fe}_{2,40}\text{O}_4$
99,6	0,4	"	13,1	29,7	$\text{Ni}_{0,92}\text{Fe}_{2,08}\text{O}_4$
100,0	-	Ni-Oxid			NiO

Tab. 157.1

Mit sinkender Temperatur verschiebt sich der Tripelpunkt Legierung/Wüstit/Spinell zu niedrigeren Nickelkonzentrationen. Eine grobe Extrapolation der in Lit. 184 wiedergegebenen Werte von Viktorovich und Lisovskii (Lit. 190) ergibt bei 500 °C eine kritische Nickelkonzentration von 60 - 70%. Berücksichtigt man schließlich, daß unterhalb 600 °C Wüstit in Magnetit (Fe_3O_4 = Spinell) übergeht, so

lassen sich damit die gefundenen Konzentrationsverhältnisse entsprechend Abb. 147.1 und Abb. 147.2 verstehen.

Die Existenz einer überwiegend für das Nickel neuartigen oxidischen Phase oberhalb 70% Nickel - Ausgangskonzentration muß auch aus den Abbildungen 149.1 und 151.2 geschlossen werden. Die Verschiebung des Auftrittspotentials des $\text{Ni}(\text{L}_3)$ - Signals um 0,4 eV und dessen stark variierende Peakform weisen auf andere chemische Umgebung der Ni - Kationen als im NiO hin. Für die Eisenatome ist die Änderung weniger gravierend: Das Auftrittspotential verschiebt sich allenfalls um 0,15 eV und an der Peakform ist keine signifikante Veränderung zu beobachten. Diese Erscheinungen können qualitativ mit der Struktur des Spinells erklärt werden. Ausgehend von Magnetit mit inverser Spinellstruktur ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}} [\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]$) werden die Oktaederlücken (B) bis maximal zur Hälfte mit zweiwertigen Nickelkationen ($\varnothing$ 0,69 Å) an Stelle der zweiwertigen Eisenionen ($\varnothing$ 0,74 Å) aufgefüllt (Lit. 191). Die andere Hälfte der Oktaederlücken sowie die Tetraederlücken (A) enthalten dreiwertige Eisenkationen ($\varnothing$ 0,64 Å). Durch die Substitution der Fe^{2+} - Ionen durch Ni^{2+} - Ionen ändert sich an der unmittelbaren chemischen Umgebung aller verbleibenden Eisenkationen im Vergleich zum reinen Magnetit wenig. Die Nickelkationen jedoch befinden sich hierbei im Vergleich zum Nickeloxid in ganz anderer Umgebung. Sie sind wohl noch oktaedrisch von 6 O^{2-} - Anionen ($\varnothing$ 1,32 Å) im Abstand von $\sim 2,1$ Å umgeben. Während jedoch der Ni-Ni - Abstand im NiO 4,17 Å beträgt, gelten im Nickelferrit die folgenden interkationischen Abstände:

$$\text{Ni}(\text{B}) - \text{Fe}(\text{B}) = 2,97 \text{ Å}$$

$$\text{Ni}(\text{B}) - \text{Fe}(\text{A}) \approx 3 \text{ Å}$$

$$\text{Ni}(\text{B}) - \text{Ni}(\text{B}) = 2,97 \text{ Å},$$

wenn man die Gitterkonstante des Magnetit mit 8,41 Å zugrunde legt (Lit. 108). Auch dürften die O^{2-} - Ionen bevorzugt

in Richtung auf Ferriktionen polarisiert sein, so daß ihre Wechselwirkung mit den Ni^{2+} - Ionen anders ist als im NiO - Kochsalzgitter. Daraus folgt qualitativ eine etwas weniger feste Bindung der 2 $p_{3/2}$ - Elektronen des Nickelions im Vergleich zum Nickeloxid.

Schließlich ist Fe_3O_4 oberhalb 200 °K ein außerordentlich guter elektrischer Leiter (Lit. 110), wobei die je zur Hälfte auf Oktaederlücken verteilten Fe^{2+} - und Fe^{3+} - Ionen nahezu ungehindert Elektronen austauschen können. Das Bandstrukturmodell von Camphausen et. al. (Lit. 149) gibt auch nur ein gemeinsames Termschema für Fe^{2+} - bzw. Fe^{3+} - Oktaederplätze an. Die Leitfähigkeit und damit der delokale Elektronencharakter nimmt jedoch ab, wenn die zweiwertigen Eisenkationen durch andere zweiwertige Kationen substituiert werden, da nun ein höherer Energieaufwand zum Elektronenaustausch erforderlich ist. So ist die Differenz der Ionisationsenergien für die drei- und zweiwertige Oxydationsstufe beim Nickel um 2,5 eV höher als beim Eisen (Lit. 127). Dieser Effekt könnte qualitativ für die Abnahme des Negativausschlages am $\text{Ni}(\text{L}_3)$ - Peak mit abnehmender Nickelkonzentration im Spinell verantwortlich sein. Die Bandstrukturänderung erfolgt daher auch nicht abrupt, was auch aus der Ähnlichkeit der Abhängigkeiten von APS - Peakhöhen und AES - (Fe/O) bzw. AES(Ni/O) von der Legierungszusammensetzung zu schließen ist (Abb. 147.1 und Abb. 147.2).

Sämtliche Befunde an den oxydierten Fe - Ni - Legierungen lassen sich also damit zusammenfassend deuten, daß unterhalb von 70% Nickel die Bildung von Fe_3O_4 angenommen wird, das wegen seiner Spinellstruktur oberhalb von 70% Nickel zwanglos in Nickelferrit übergeht. Bei allen Legierungen tritt Eisenanreicherung in der Oxidphase ein.

4.3.3. Reine Kupfer - Nickel - Legierungen (Lit. 29)

4.3.3.1. Experimentelles und Bestimmung der Oberflächen- zusammensetzung

Die CuNi - Legierungsreihe wurde in einem frühen Stadium der in dieser Arbeit vorgelegten APS - Untersuchungen vermessen. Die apparativen Gegebenheiten ließen nicht die gleiche Meßgenauigkeit zu wie bei allen anderen Messungen (Ni - Oxydation, FeNi - und PdNi - Legierungen etc.). Sie sind in Abschnitt 3.1.2. als Apparatur 2 zusammengestellt. Insbesondere das Signal - Rausch - Verhältnis der APS - Spektren ist deutlich schlechter. Die Fehlerangaben berücksichtigen dies jedoch.

Zur Untersuchung gelangten einkristalline, nichtorientierte Scheibchen von etwa 8 mm Durchmesser und 1 - 2 mm Dicke (Ausnahme: 100% Ni = Ø 22 mm, Dicke 2 mm). Sie wurden einzeln an eine einfache Halterung gepunktet in die UHV - Kammer eingebaut, nachdem sie wie üblich vorgereinigt waren. Jede Probe war mit einem Pt/PtRh - Thermoelement kontaktiert, das sich insbesondere an der reinen Kupferprobe nur mit einem kleinen Vacromium - Zwischenblech anpunkten ließ. Im UHV wurden die Proben wiederum zunächst durch Elektronenbombardement gründlich entgast und dann allein durch alternierende Anwendung von Tempern und Argonionenbeschuß gereinigt. Typische Daten, mit denen die Proben (oft erst nach mehreren Reinigungszyklen) sauber erhalten wurden, sind in Tabelle 161.1 zusammengestellt. Das Heizen der Proben durch Elektronenbeschuß von der Rückseite erfolgte direkt aus der APS - Kathode mit Hochspannungen von 1 - 4 kV und 2 - 8 mA. Die APS - Kathode war bei den CuNi - Messungen entsprechend stärker ausgelegt als bei allen übrigen Untersuchungen.

Aus Tabelle 161.1 geht hervor, daß die Kupferprobe schneller an den Verunreinigungen Kohlenstoff und Schwefel zu ver-

Probe	Zyklen	Tempern		Argonbeschuß		
		Dauer [min]	°C	Dauer [Std]	Energie [eV]	Strom [μ A]
100 % Ni	3	20 - 120	500	2 - 22	400	19
	2	30	850	12	400	19
25 % Ni	3	30	500	15 - 22	310	6
42 % Ni	3	30	500	2 - 18	310, 360	6, 11
53 % Ni	2	30	450	4 - 15	360	12
64 % Ni	2	30	450	22	360	14
100 % Cu	2	30	400	2, 65	400	9, 13

Tab. 161. 1

Typische Daten für die Reinigung der CuNi -
Legierungen.

armen war als Nickel. Die Legierungsproben wurden schonender angegangen (Argonionenenergie!) als die reinen Komponenten, um mögliche Veränderungen der Oberflächenzusammensetzung gering zu halten. Tatsächlich sind Auger - spektroskopisch unterschiedliche Sputter - Raten für Kupfer und Nickel in CuNi - Legierungen beobachtet worden (Lit. 192, 193, 194, 195, 196). Eine oberflächliche Anreicherung einer der beiden Komponenten im thermodynamischen Gleichgewicht konnte in diesen Arbeiten und auch bei Ertl und Küppers (Lit. 197) trotz unterschiedlicher Einfallswinkel der Primärelektronen nicht beobachtet werden, da hierbei nur die Auger - Signale oberhalb 700 eV mit zu großer Informationstiefe analysiert wurden. Im Gegensatz hierzu ermittelten Helms und Yu (Lit. 198) mit Hilfe der niederenergetischen Auger - Übergänge für Cu und Ni bei ~ 61 eV eine thermisch bedingte Kupferanreicherung an der Oberfläche. Zum gleichen Schluß gelangen Sachtler et al. (Lit. 199, 200) aufgrund von Messungen der elektronischen Austrittsarbeit an dünnen Filmen. Auf eine deutliche Cu - Anreicherung an der Oberfläche von Cu - armen CuNi - Legierungen schließen auch Sinfelt, Carter und Yates (Lit. 201) aus Wasserstoff - Adsorptionsmessungen. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der Voraussage von Somorjai und Mitarbeiter (Lit. 202, 203), daß sich die Komponente mit der niedrigeren Oberflächenspannung an der Phasengrenze zum Vakuum anreichert. Auch Berechnungen von Williams und Nason (Lit. 204), wonach sich die Legierungskomponente mit der kleineren Verdampfungsenthalpie an der Oberfläche anreichert, bestätigen eine Zunahme der Kupferkonzentration in den Oberflächenschichten von CuNi - Legierungen.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden gleichfalls nur die hochenergetischen Auger - Peaks ausgewertet. Wahre Konzentrationsverschiebungen können daher nicht angegeben werden. Unterschiedliche Ergebnisse bezüglich der Oberflächenkonzentration, wie sie vor und nach den APS - Messungen gefunden wurden, sind als statistische Fehler zu betrachten.

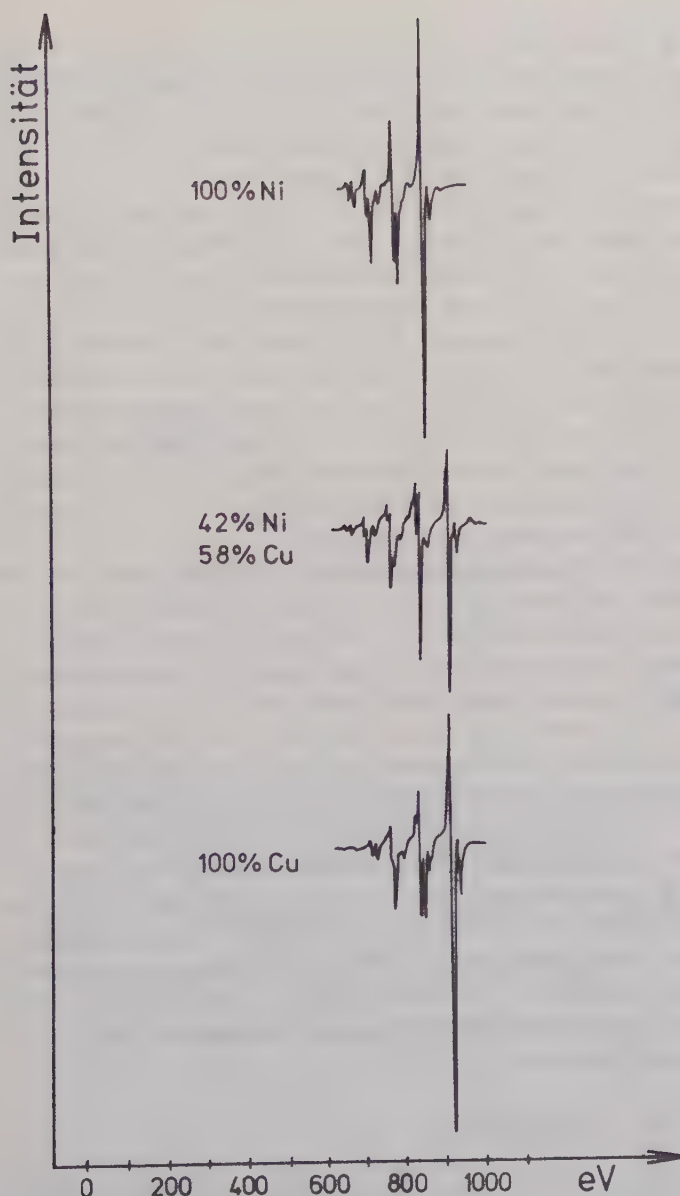


Abb.163.1 AES-Spektren zur Konzentrationsbestimmung von Kupfer-Nickel-Legierungen.

Von den reinen Oberflächen wurden Auger - Eichspektren aufgenommen, wie sie in Abb. 163.1 für die reinen Metalle und eine Legierung abgebildet sind. Zur Konzentrationsbestimmung nach dem Verfahren der linearen Interpolation wurde der reine Kupferpeak bei 920 eV herangezogen. Bei 850 eV und 775 eV überlagern sich Kupfer- und Nickelpeaks. Der reine Nickelpeak bei 715 eV ist für eine sinnvolle Auswertung zu klein. Abb. 165.1 gibt die Konzentrationen an, wie sie sowohl vor als auch nach Durchlauf der jeweiligen APS - Spektren ermittelt wurden. Mit Ausnahme der nickelärmsten Legierung weichen die Werte dabei nur bis 6% voneinander ab. In drei von vier Fällen ist die Nickelkonzentration nach APS höher als vorher, obgleich die Proben (erstaunlicherweise) auch nach Durchlauf mehrerer APS - Spektren nahezu sauber geblieben waren. Insbesondere ergab sich keinerlei Hinweis auf Sauerstoffverunreinigungen, die eine oxydativ bedingte Nickelanreicherung verstehen ließen (Lit. 198, 104). Lediglich die nickelärmste Legierung zeigte nach APS ein deutliches Kohlenstoffsignal. Wie jedoch bereits erwähnt, kann wegen der großen Informationstiefe des ausgewerteten hochenergetischen Kupferpeaks weder eine systematische Konzentrationsverschiebung abgeleitet, noch die starke Diskrepanz bei der nickelärmsten Legierung auf die nachträgliche Kohlenstoffverunreinigung zurückgeführt werden.

Die APS - Spektren der CuNi - Proben wurden im Gegensatz zu den meisten anderen APS - Untersuchungen mit 1 mA Strahlstrom angeregt. (Auch die übrigen Meßdaten unterscheiden sich von denen, die bei den FeNi - und PdNi - Legierungen eingehalten wurden.) Die Proben wurden hierbei bis zu 350 °C heiß, so daß sich alle Legierungen oberhalb der Curie - Temperatur befanden.

4.3.3.2 APS - Meßergebnisse

Das wichtigste Meßergebnis besteht darin, daß weder vom reinen noch vom legierten Kupfer bei 930 eV oder 950 eV

AP-Ni(L₃)

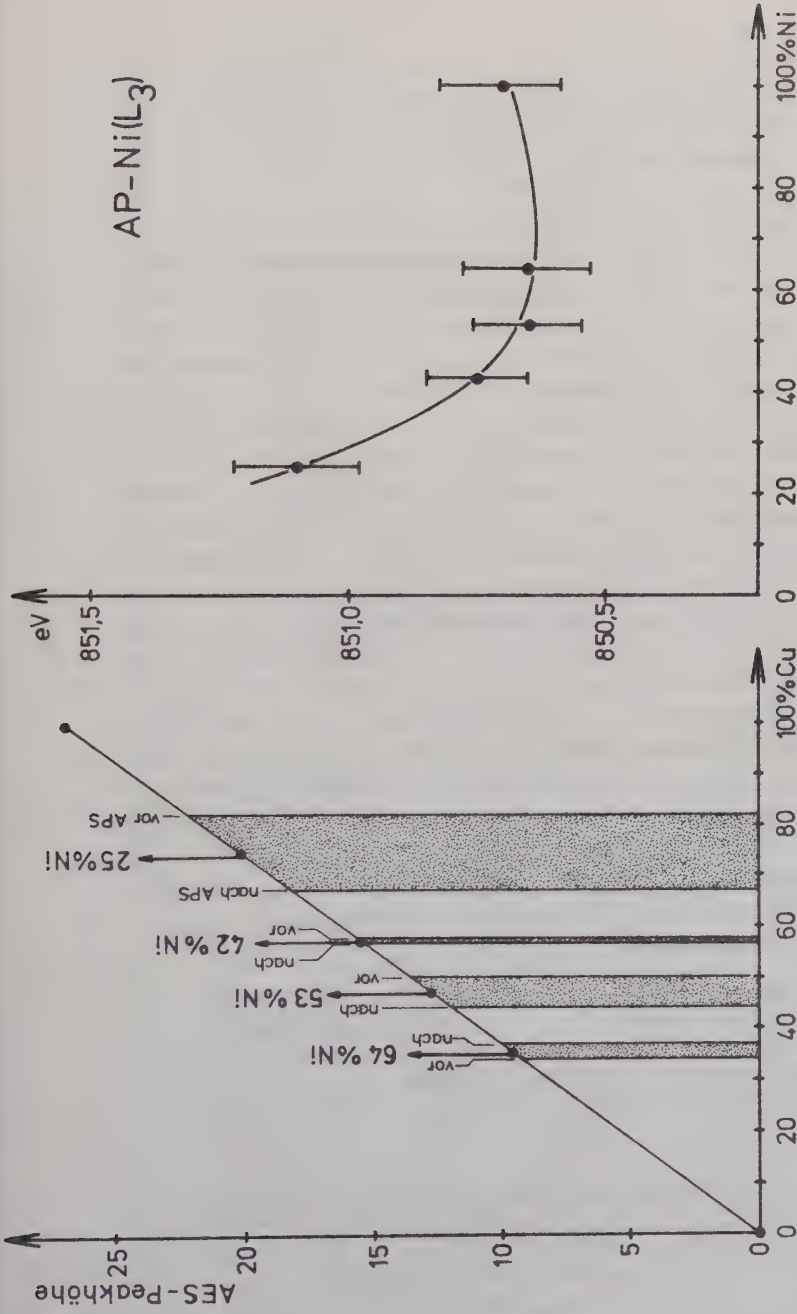


Abb.165.1 Konzentrationsbestimmung der CuNi-Legierungen aus der Ni(850)-AES-Peakhöhe.

Abb.165.2 Konzentrationsabhängigkeit des Ni(L₃)-Austrittspotentials in CuNi-Legierungen.

ein L - Signal erhalten werden konnte. (Erst mit der erheblich gesteigerten Empfindlichkeit der Meßanordnung von Apparatur 3 konnte am reinen Kupfer eine schwache Stufe bei 930 eV gefunden werden; vergleiche Abschnitt 4.1.3.)

Die $L_{2,3}$ - Spektren vom Nickel sind in Abb. 167.1 wiedergegeben. Bei hohen Nickelkonzentrationen erscheinen zwischen den beiden L - Hauptsignalen die für Nickel typischen Verlustpeaks. Bei den beiden Proben mit nur 42 bzw. 25% Ni - Gehalt heben sie sich nicht mehr aus dem Rauschen heraus. Der erste Verlustpeak liegt (soweit eindeutig bestimmbar) auch in den Legierungen 6,3 eV oberhalb des L_3 Peaks (gemessen zwischen beiden Maxima). Der L_3 - Peak verliert mit sinkender Nickelkonzentration stark an Intensität (desgleichen das L_2 - Signal). Eine signifikante Änderung der Peakform ist nicht zu bemerken. Auch die Breite des Peaks bleibt konstant. Das Auftrittspotential des L_3 - Peaks variiert mit der Legierungszusammensetzung entsprechend Abb. 165.2. Es bleibt von 0% bis 60% Cu - Gehalt nahezu konstant und nimmt dann um 0,4 eV zu. Die eingezeichneten Fehlerbalken sind Mittelwerte von jeweils wenigstens zehn Spektren. Die Auswertung der L_3 - Peakhöhen entsprechend Gleichung 21.5 ergibt die in Tabelle 166.1 zusammengestellten lokalen Zustandsdichten am Fermi - Niveau am Ort von Nickelatomen (vergleiche auch Abschnitt 4.1.1.2.1.). Die auf die Zustandsdichte des reinen Nickels bezogenen $N(E_F)$ - Werte sind schließlich mit Fehlerbalken als Meßpunkte in Abb. 168.1 eingezeichnet.

Nickelgehalt%	H	$\sqrt{H \cdot \nu}$	$\sqrt{\nu H/H^0}$
100	16,5	4,06	1
64	7,73	2,22	0,548
53	3,9	1,44	0,354
42	3,1	1,14	0,281
25	1,85	0,46	0,167

Tab. 166.1

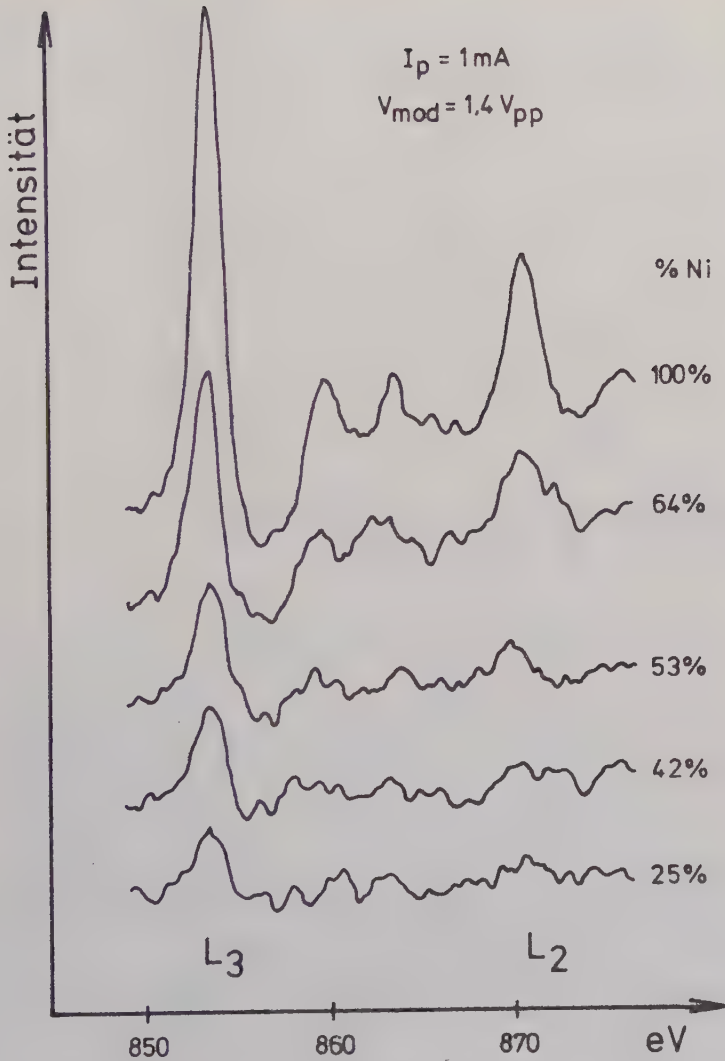


Abb.167.1 $\text{Ni}(L_{23})$ -APS-Spektren von reinen CuNi-Legierungen.

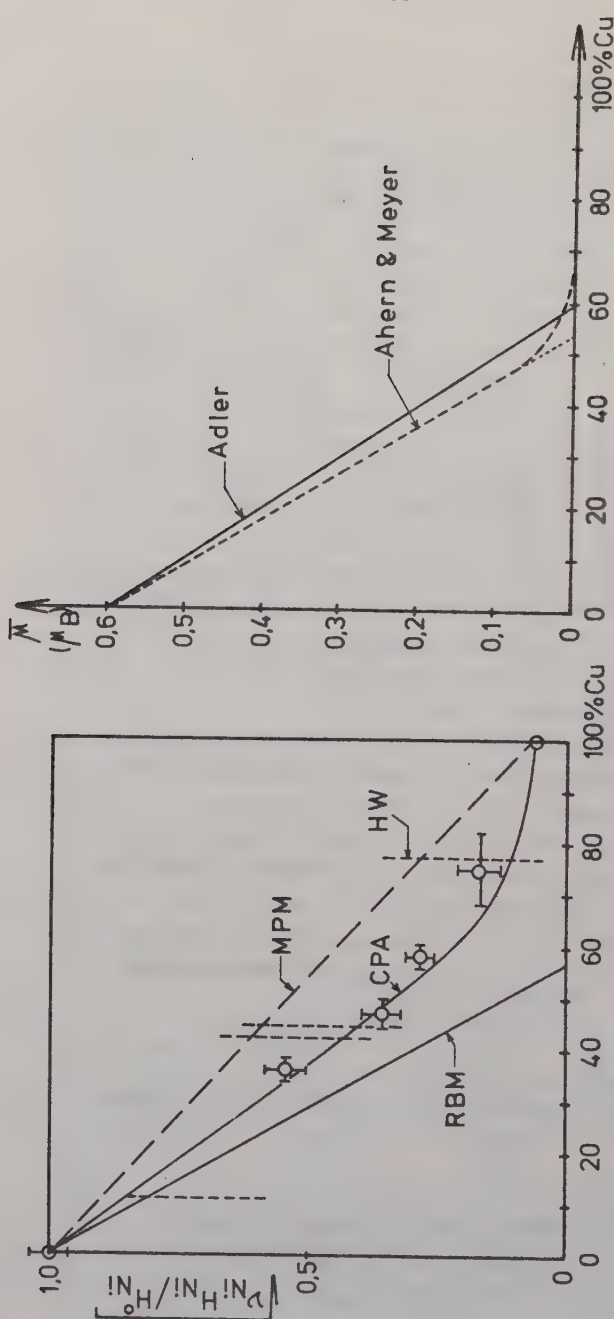


Abb. 168.1 Vergleich gemessener $N(E_F)$ Werte: APS (Φ), XPS (---) nach Hüfner & Wertheim (HW) mit theoretischen Modellen (RBM, CPA, MPM; s. Text) für CuNi-Legierungen.

Abb. 168.2 Magnetisches Moment von CuNi-Legierungen.

4.3.3.3. Diskussion

Die Interpretation der CuNi - Messungen muß den folgenden drei Befunden genügen:

- 1.) Im gesamten Konzentrationsbereich konnte kein APS - P e a k vom Kupfer erhalten werden.
- 2.) Die Variation der Zustandsdichte $N(E_F)$ am Ort von Ni - Atomen als Funktion der Legierungszusammensetzung hat den in Abb. 168.1 wiedergegebenen Verlauf.
- 3.) Das Auftrittspotential der $Ni(L_3)$ - Elektronen nimmt bei kleinen Nickelkonzentrationen um 0,4 eV zu.

CuNi - Legierungen kristallisieren im fcc - Gitter. Ihre Gitterkonstante weicht nur geringfügig vom Vegard'schen Gesetz ab. (Lit. 201) Frühe magnetische Messungen von Adler (Lit. 205) an CuNi - Legierungen ergaben eine lineare Abnahme des mittleren spontanen magnetischen Moments mit steigendem Kupfergehalt. Nach linearer Extrapolation sollte bei 60% Kupfer das magnetische Moment ganz verschwinden. Mott (Lit. 206) deutete dieses Verhalten mit dem "rigid - band" - Modell (RBM), wonach die Einelektronen - Zustandsdichteverteilung sowohl für Kupfer und Nickel als auch für sämtliche CuNi - Legierungen gleich sein soll. Form und relative energetische Lage von 3d - und 3p4s - Band bleiben konstant ("rigid"). Ausgehend vom reinen Nickel wird dieses Valenzband entsprechend dem Verhältnis von Valenzelektronen zu Atomkonzentration mit steigendem Kupfergehalt sukzessive aufgefüllt. Dies bedeutet, daß das überschüssige Valenzelektron vom Kupfer in den Legierungen vollständig in das gemeinsame 3d - Band übergeht, und somit das mittlere magnetische Moment gemäß

$$\bar{\mu} = (n_0 - c z) \mu_B$$

variieren sollte, wobei: n_0 = Nickel - 3d - Lücken, c =

Cu - Konzentration und z = Zahl der Überschußelektronen, d.h. $z = 1$ für Kupfer. Betrachtet man das magnetische Moment von Nickel als reines Spinmoment, so ließen die Messungen von Adler vermuten (wonach $\bar{m}$ für $c = 0,6$ verschwindet), daß durch Zulegieren von 60% Kupfer ein Elektronen-defizit von $n_0 = 0,6$ Elektronen/Nickelatom aufgefüllt wird und reines Nickel somit 9,4 3d - Elektronen pro Atom besitzt. Konsequenzen des RBM sind (vergl. Abb. 171.1):

- a) Der energetische Abstand zwischen dem Maximum des gemeinsamen 3d - Bandes und dem Fermi - Niveau muß sich kontinuierlich verändern.
- b) In den Legierungen sollten sowohl Ni - als auch Cu - Atome unterhalb 60% Kupfer unbesetzte 3d - Zustände aufweisen. Oberhalb 60% Kupfer sollten weder Ni - noch Cu - Atome d - Lücken besitzen. Die Zustandsdichte am Fermi - Niveau sollte etwa den in Abb. 168.1 mit RBM bezeichneten Verlauf nehmen.
- c) Als Folge der Ladungsübertragung sollten beide Atomarten ausgeprägten Ionencharakter aufweisen.

Obwohl gerade das System Kupfer - Nickel lange Zeit als Prototyp für das RBM gehalten wurde, widerlegen die APS - Resultate eindeutig seine Gültigkeit für diese Legierungsreihe. Entgegen Folgerung b) konnten am Ort von Kupferatomen in keinem Falle d - Lücken festgestellt werden. Andererseits sind an den Nickelatomen wegen des deutlichen APS - Signals auch in einer Probe mit nur 25% Nickel noch unbesetzte d - Zustände vorhanden. Ausgeprägte laterale Inhomogenitäten in Form angereicherter Kupfer - und Nickeloberflächendomänen sind nach der Vorbehandlung der Proben nicht zu erwarten und sind mit AES auch tatsächlich nicht beobachtet worden. Sie scheiden als Erklärung für den Peak bei 25% Nickel aus. Andererseits sind die APS - Ergebnisse unmittelbar auf die mit AES bestimmten Konzentrationen bezogen. AES und APS aber haben die gleiche Informationstiefe,

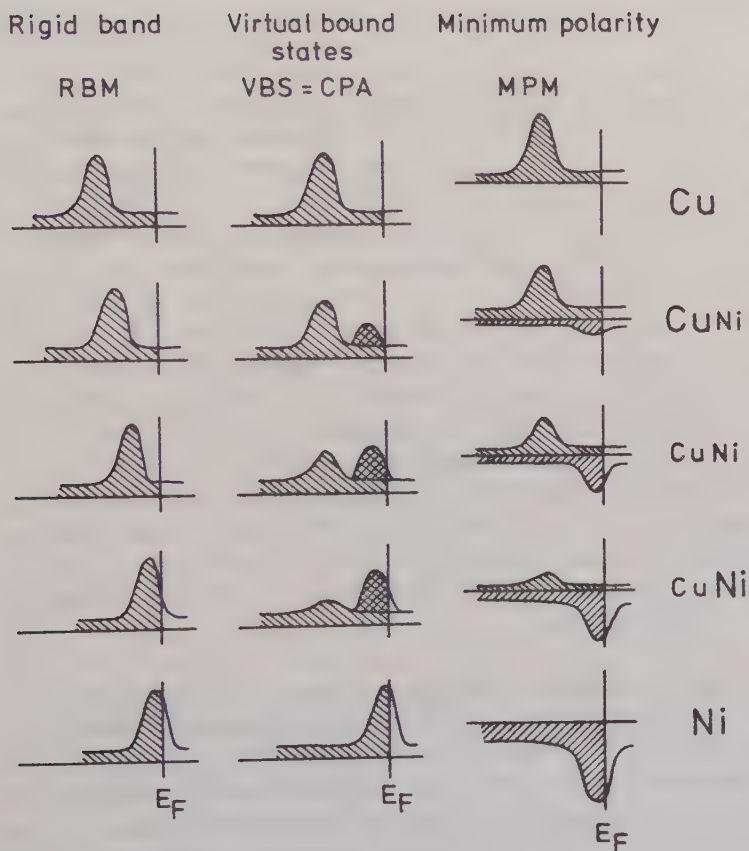


Abb.171.1 Bandstrukturmodelle für CuNi - Legierungen.

da die Energie der beteiligten Elektronen in beiden Fällen gleich ist.

Auch sonst spricht ein erdrückendes Datenmaterial gegen die Gültigkeit des RBM: Photoemissionsmessungen von Seib und Spicer (Lit. 207, 208, 209) zeigen über einen weiten Konzentrationsbereich zunächst augenfällig zwei getrennte Valenzbänder hoher Zustandsdichte, deren relative Intensitäten mit der Legierungszusammensetzung variieren. Das tieferliegende kann im Bereich von 100% bis 40% Kupfer als das Cu - 3d - Band identifiziert werden, dessen Form und hochenergetische Kante bei 2 eV unterhalb E_F (Lit. 210, 211, 212) konzentrationsunabhängig ist (im Gegensatz zu obiger Folgerung b)). Daraus wird geschlossen, daß es auch unter 40% Kupfer unverändert weiter existiert. Auf Kosten des Cu - 3d - Bandes wächst mit steigender Nickelkonzentration bei -1 eV ein zweites Band mit einer Halbwertsbreite von zunächst ~1 eV. Oberhalb ~20% Nickel beginnt sich dieses Band zu verbreitern und erreicht schließlich im reinen Nickel eine Breite von ~4 eV.

Niederenergetische UPS - Spektren können durch Anregungszustände beeinflusst sein, wodurch Valenzbandstrukturen vorgetäuscht werden können. Jedoch zeigen auch XPS - Spektren eindeutig die Existenz zweier separater d - Bänder an (Lit. 105), die von Kupfer und Nickel herrühren. Mangels Auflösung lassen sich jedoch keine eindeutigen Aussagen über irgendwelche Formänderungen der Teilbänder oder die genaue Variation der Zustandsdichte am Fermi - Niveau als Funktion der Konzentration aus diesen Spektren gewinnen.

Auch die Absorption weicher Röntgenstrahlung bestätigt zwei diskrete Bänder in CuNi - Legierungen (Lit. 213). Jedoch ist hier die Absorption der Legierungen als streng additive Überlagerung von Beiträgen der reinen Komponenten beschreibbar. Nach Clift et al. (Lit. 214) scheinen auch M - Rönt-

genemissionsspektren von CuNi - Legierungen lediglich eine konzentrationsgewichtete Überlagerung der Spektren der reinen Komponenten ohne konzentrationsabhängige Formänderung beider Teilbänder anzudeuten. Nach diesen Zitaten scheint die elektronische Struktur am Ort von Kupferatomen weitgehend unabhängig von ihrer Umgebung zu sein, während die UPS - Resultate eine solche Abhängigkeit auf Nickelplätzen andeuten. Der Ladungsaustausch zwischen Kupfer- und Nickelatomen scheint folglich im Gegensatz zur RBM - Folgerung c) (s.o.) gering zu sein.

Lang und Ehrenreich (Lit. 215) haben zur Beschreibung der elektronischen Struktur von CuNi - Legierungen das sogenannte "minimum - polarity" - Modell (MPM) vorgeschlagen, wonach die Komponenten in den Legierungen vollständig die elektronische Konfiguration der reinen Phase beibehalten sollen. Als Folge davon bleibt jedes Gitteratom elektrisch neutral (s.Abb. 171.1). Wenngleich die Experimente in Übereinstimmung mit dieser Hypothese nahezu keinen Ladungstransfer zwischen Kupfer und Nickel ergeben, muß auch dieses Modell als starke Vereinfachung der wahren Verhältnisse betrachtet werden. Die lokale Zustandsdichte am Fermi - Niveau sollte entsprechend Kurve MPM von Abb. 168.1 linear mit der Konzentration absinken.

Seib und Spicer (Lit. 207) haben ihre Emissionsspektren erfolgreich mit dem "virtual bound states" - Modell (VBS) von Friedel und Anderson (Lit. 216, 217, 218) interpretieren können. Das Modell beschreibt die Elektronenzustände von Gastatomen eines 3d - Übergangsmetalls innerhalb eines Wirtmetalls mit nahezu freien Valenzelektronen. Danach sind die 3d - Niveaus stark auf das Gastatom lokalisiert und durch Resonanz mit den sp - Zuständen des Wirtmetalls verbreitert. Im Falle von Ni - Atomen im Kupfer, wo das Edelmetall selbst d - Elektronen besitzt, kann bei hinreichender energetischer Aufspaltung zwischen den d - Niveaus bei-

der Spezies das in Abb. 171.1 mit VBS bezeichnete Bild erwartet werden: Im Bereich zwischen den $3d$ - Zuständen von Kupfer und der Fermi - Kante E_F bilden sich die lokalisierten $3d$ - Zustände von Nickel aus, die durch Hybridisierung mit dem sp - Band verbreitert sind. Die $Cu - 3d$ - Zustände selbst bleiben unverändert. In seiner ursprünglichen Form gilt das VBS - Modell nur für sehr kleine Konzentrationen an Gastatomen, wo deren Zustände nicht wechselwirken. Durch Vergleich von VBS - Theorie und Experiment finden Seib und Spicer, daß bei Nickelkonzentrationen $< 20\%$ die Nickel - Zustände entsprechend der Theorie Lorentz - Verteilung besitzen und ihre Halbwertsbreite im wesentlichen durch Hybridisierung mit den $Cu - sp$ - Zuständen bestimmt wird. Oberhalb $\sim 20\%$ Nickel nimmt Wechselwirkung der Nickel - d - Zustände untereinander zunehmend Einfluß auf Form und Breite der "virtuell gebundenen" Zustände. Kim (Lit. 219) hat diese $d - d$ - Korrelationseffekte in das VBS - Modell einbezogen und findet, daß bei höheren Konzentrationen des Gastmetalls wohl die Lorentz - Verteilung erhalten bleiben soll, energetische Lage und Bandbreite der virtuellen Zustände jedoch konzentrationsabhängig sind.

Auf der Grundlage dieser bevorzugt im Bereich niedriger Ni - Konzentrationen stattfindenden Hybridisierung zwischen d - und sp - Zuständen kann man sich ein "Ausfließen" der virtuellen Nickelzustände mit d - Symmetrie zugunsten der Besetzung von sp - Zuständen vorstellen, ohne daß sich gleichzeitig etwas an den $Cu - d$ - Zuständen ändert. Die Ladungsdichte am Ort von Nickelatomen ändert sich danach in Übereinstimmung mit der "minimum - polarity" - Hypothese (Lit. 215) nicht, jedoch sinkt wie im Falle der $FeNi$ - Legierungen (vergl. Abschnitt 4.3.1.3.) die Abschirmung des Rumpfpotentials in Nickelatomen (Lit. 165). Im Einklang mit dieser Vorstellung wird bei den vorliegenden APS - Messungen ein Anstieg des Auftrittspotentials des $Ni(L_3)$ - Peaks im Bereich niedriger Nickelkonzentrationen um $0,4$ eV beobachtet. Hinweis auf sogar verstärkte sp - Hybridisierung in

CuNi - Legierungen entgegen z.B. AuNi - Legierungen liefert die Deutung optischer Absorptionsdaten dieser Legierungen auf der Basis des VBS - Konzepts (Lit. 220, 221). Grund für diese Verstärkung soll die tatsächlich nicht hinreichende energetische Separierung der virtuellen Ni - Zustände vom Cu - 3d - Band sein.

Die bisherige Diskussion der CuNi - Resultate im Rahmen der VBS - Theorie macht noch keine Aussage darüber, ob die Nickel - d - Zustände über das Fermi - Niveau hinausragen, so daß d - Lücken vorliegen, und wie folglich die Zustandsdichte am Fermi - Niveau mit der Legierungszusammensetzung variiert. Dies Problem wird weiter unten ausführlich aufgegriffen.

Zur Ausdehnung des VBS - Modells auf höhere Konzentrationen führt eine Erweiterung des einfachen "minimum - polarity" - Modells (Lit. 215), wie sie von Kirkpatrick, Veličký und Ehrenreich (Lit. 222) auf der Basis der "coherent potential" - Approximation (CPA) von Soven (Lit. 177) und Veličký, Kirkpatrick und Ehrenreich (Lit. 223) eingeführt wurde. Die CPA macht die vereinfachende Annahme eines einheitlichen "effektiven" bzw. "kohärenten" Potentials, das auf jeden Gitterplatz angewendet die elektronischen Eigenschaften der Legierung simuliert, unabhängig davon, mit welcher Atomsorte der jeweilige Gitterplatz tatsächlich besetzt ist. Die CPA mittelt somit über Umgebungs-, d.h. Konzentrationseinflüsse, so daß sie erwartungsgemäß nicht gleich gut für den gesamten Konzentrationsbereich gilt (Lit. 224). Kirkpatrick et al. (Lit. 222) haben sich folgerichtig ausgehend von der Beschreibung des reinen Nickels auf die nickelreichen Legierungen beschränkt. Ihre Rechnung beschreibt richtig die Photoemissionsdaten der CuNi - Legierungen. Die entscheidenden Parameter sind die Zustandsdichte von reinem Nickel, die Konzentration und wiederum die energetische Separierung der d - Zustände von Kupfer und Nickel (vergl. S. 173):

Insbesondere gestattet die CPA die Berechnung der mittleren partiellen Zustandsdichteverteilungen für Kupfer und Nickel. Daraus wird deutlich, daß tatsächlich überwiegend $Ni - T_{2g}$ - Zustände vom Fermi - Niveau geschnitten werden, so daß d - Lücken nur an Nickelatomen existieren. Dadurch wiederum wird die "minimum - polarity" - Hypothese bestätigt.

Stocks, Williams und Faulkner (Lit. 225) dehnen die Anwendung der CPA schließlich dadurch auf den gesamten Konzentrationsbereich aus, indem sie für die nickelreichen Legierungen von den Parametern des reinen Nickels und für die kupferreichen Legierungen von denen des reinen Kupfers ausgehen. Der Verlauf der Zustandsdichte am Fermi - Niveau als Funktion der Konzentration, den sie aus der Berechnung des Koeffizienten der elektronischen spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen (γ) entnehmen (Lit. 226), ist in guter Übereinstimmung mit den $N(E_F)$ - Werten, wie sie in der vorliegenden Arbeit mit APS erhalten wurden. Die Meßpunkte in Abb. 168.1 schmiegen sich besonders im Bereich hoher Nickelkonzentrationen sehr nahe an die mit CPA gekennzeichnete Kurve an. Die beiden Meßpunkte für 42% und 25% Nickelgehalt liegen etwas über der CPA - Kurve. Sämtliche Meßpunkte schließen jedoch eindeutig die Gültigkeit des einfachen MPM aus, was die XPS - Daten von Hüfner et al. (Lit. 105) infolge zu hoher Meßungenauigkeit nicht vermochten.

Per constructionem lassen sich mit der "coherent potential" Approximation nur gemittelte Eigenschaften berechnen. Andererseits liefert APS Information über Zustände an individuellen Gitteratomen. Die Tatsache, daß sich der theoretische Verlauf von $\gamma \sim N(E_F)$ als Funktion der CuNi - Zusammensetzung (Lit. 226) mit den APS - Meßpunkten für die lokale Zustandsdichte $N(E_F) \equiv N(E_F)_{Ni}$ deckt, ist ein weiterer indirekter Hinweis auf den verschwindenden Beitrag

von Kupfer zur Zustandsdichte am Fermi - Niveau (neben dem massiven Beweis, daß kein Cu - Peak erhalten wurde!).

Jüngste Berechnungen der Elektronenstruktur von achttatomi-
gen Cu-Ni - Ketten basieren auf der "extended" - Hückel -
Theorie (EHT)(Lit. 227). Sie bestätigen die getrennten d -
Niveaus von Cu und Ni, ergeben jedoch unrichtig Proportio-
nalität zwischen dem Ni - 3d -Beitrag zum HOMO ($= E_F$) und
dem Nickelgehalt über den gesamten Konzentrationsbereich.

Verfeinerte Messungen des mittleren magnetischen Moments
von CuNi - Legierungen (Lit. 228, 229, 201) zeigen entge-
gen den Daten von Adler (Lit. 205) die in Abb. 168.2 ge-
strichelt gezeichnete Abhängigkeit. Extrapolation des li-
nearen Bereichs ergibt hiernach eine Grenzkonzentration
für Ferromagnetismus der CuNi - Legierungen von ~55% Cu.
Die tatsächlichen Meßpunkte weichen in diesem kritischen
Konzentrationsbereich jedoch von der Geraden ab und signa-
lisieren bis oberhalb 60% Kupfer ein endliches mittleres
Moment. Im Einklang hiermit reichen nach den CPA - Resul-
taten von Stocks, Williams und Faulkner (Lit. 226) die Ni -
d - Zustände in Legierungen mit weniger als 30% Nickel
nicht über das Fermi - Niveau hinaus. Dies steht in deut-
lichem Widerspruch zu der Tatsache, daß auch für eine Pro-
be mit nur 25% Nickelgehalt ein ausgeprägtes Nickelsignal
erhalten wurde. Die Auswertung von NMR - Daten (Lit. 230,
231) ergibt für einen Gehalt von sogar nur ~1% Nickel 0,82
d - Lücken am Ort von Nickelatomen. Beide Methoden (APS,
NMR) liefern im Gegensatz zu CPA (sowie UPS, XPS, magne-
tischen Messungen etc.) l o k a l e Informationen. Wäh-
rend nach CPA der (mittlere partielle) Beitrag von Nickel
zur Zustandsdichte am Fermi - Niveau unterhalb ~30% Ni ver-
schwindet, beweisen APS und NMR, daß individuelle Nickel-
atome d - Lücken behalten. Auch aus Werten für die elektro-
nische spezifische Wärme (Lit. 232) ist abgeschätzt worden,
daß der Beitrag zur Zustandsdichte am Fermi - Niveau pro

Nickelatome auch in Legierungen unter 30% Nickelgehalt kaum kleiner ist als in reinem Nickel (Lit. 233).

Diese Diskrepanz scheint sich aufzuklären, wenn Nahordnungseffekte berücksichtigt werden. Zahlreiche Messungen lassen nämlich vermuten, daß CuNi - Legierungen tatsächlich Abweichungen von rein statistischer Verteilung der Cu - und Ni - Atome im Gitter zeigen und vielmehr zur Bildung von "Clustern" (Nahentmischung) oder sogar einer Mischungslücke im mittleren Konzentrationsbereich neigen. Der anomale Verlauf des experimentell ermittelten Koeffizienten der elektronischen spezifischen Wärme im kritischen Konzentrationsbereich um und oberhalb 55% Kupfer (Lit. 232, 234, 235) kann auf einen Beitrag von magnetischen Clustern zurückgeführt werden (Lit. 236, 237). Ryan, Pugh und Smoluchowski (Lit. 238) finden einen Anstieg der magnetischen Suszeptibilität von CuNi - Legierungen nach Neutronenbeschuß, der sich wieder "ausheizen" läßt. Zur Erklärung des Effekts ziehen sie begünstigte Festkörperdiffusion als Folge von Neutronenbestrahlung und die Bildung von nickelreichen Clustern heran, in denen sich die Ni - Spinnmomente "superparamagnetisch" verhalten, d.h. ferromagnetisch koppeln. Neutronenbeugungsexperimente an einer $\text{Cu}_{0,525}\text{Ni}_{0,475}$ -Probe beweisen, daß die Wahrscheinlichkeit, ein Nickelatom in der ersten Sphäre eines Nickelatoms zu finden, gegenüber rein zufälliger Verteilung von 0,475 auf 0,539 erhöht ist (Lit. 239). Ähnliche Experimente von Hicks et al. (Lit. 240) zeigen, daß nahe der kritischen Konzentration die spontane Magnetisierung bei tiefen Temperaturen inhomogen in Form "magnetischer Wolken" mit einem Gesamtmoment von $\sim 8 \mu_B$ verteilt ist.

Perrier, Tissier und Tournier (Lit. 241) haben die magnetischen Eigenschaften von CuNi - Legierungen statistisch gedeutet. Die Autoren setzen voraus, daß ein Nickelatom ein magnetisches Moment von $0,606 \mu_B$ (wie im reinen Nickel)

hat, sofern es von wenigstens p nächst - nachbarlichen Ni - Atomen umgeben ist. Andernfalls besitzt es kein magnetisches Moment. Weiterhin lassen sie Wechselwirkungen nur zwischen nächsten Nachbarn zu und berechnen das mittlere magnetische Moment von CuNi - Legierungen als Funktion der Zahl Nickelatome, mit denen ein Nickelatom in erster Sphäre umgeben ist. Anpassung an experimentelle Meßkurven ergibt, daß ein Nickelatom nur dann magnetisch ist, wenn es wenigstens $p = 8$ Nickelatome als nächste Nachbarn hat. Darüberhinaus finden sie ein Clustern der "magnetischen Nickelatome", auch wenn die Nickelatome selbst vollkommen statistisch verteilt sind. Scott und Reck (Lit. 242) erweitern dieses statistische Nahordnungsmodell, indem sie die Wechselwirkung zu übernächsten Nachbarn einbeziehen, und erklären damit ebenfalls erfolgreich ihre Messungen des gyromagnetischen Verhältnisses von CuNi - Legierungen mit Cu - Gehalten von 0 - 31%.

Nach all diesen Arbeiten ist in CuNi - Legierungen Nahordnung zu berücksichtigen. Über den gesamten Konzentrationsbereich existieren Nickel - Cluster, deren Größe im Mittel selbstverständlich mit fallender Nickelkonzentration abnimmt. Bis zu kleinsten Nickelgehalten bewahren die Ni - Atome nahezu unverändert eine d - Lücke wie im reinen Nickel. Die kritische Bedingung für Ferromagnetismus ist jedoch, daß hier ein Nickelatom von wenigstens 8 Nickelatomen in erster Sphäre umgeben ist. Hieraus wird verständlich, daß APS auch bei Nickelkonzentrationen $< 45\%$ Nickelsignale liefert, und daß diese in diesem Konzentrationsbereich höhere $N(E_F)$ - Werte liefert als nach den CPA - Berechnungen.

4.3.4. Reine Palladium - Nickel - Legierungen

Veröffentlichungen über PdNi - Legierungen beschränken sich in der weitaus überwiegenden Zahl der Fälle auf den Konzentrationsbereich unter 10% Nickel, da hier der Umschlags-

punkt von para- zu ferromagnetischem Verhalten der Legierungen liegt. Die wenigen Meßergebnisse, die die komplette Legierungsreihe betreffen, lassen überhaupt keinen sinnvollen Vergleich mit den im Folgenden vorgelegten APS - Befunden zu. Die Meßergebnisse der reinen PdNi - Legierungen werden daher hier ohne Interpretation nur als Grundlage für die anschließenden Oxydationsversuche an diesen Proben mitgeteilt.

4.3.4.1. Experimentelles

Die Palladium - Nickel - Legierungsreihe wurde einmal in der Apparatur 3 und einmal in Apparatur 1 untersucht. Beide Meßreihen ergaben qualitativ die gleichen Ergebnisse. Im ersten Fall jedoch ließ die mangelhafte Empfindlichkeit der hochenergetischen Augerspektren vom Nickel keine befriedigende Festlegung der Oberflächenkonzentration zu. Die im Wiederholungsfall in Apparatur 1 erzielten Resultate zeichnen sich durch hohe Reproduzierbarkeit aus.

Als Proben standen polykristalline Bleche von 0,2 mm Stärke zur Verfügung, deren Komponenten wiederum 99,999 prozentig rein waren. Rechteckige Stücke ($\sim 1 \text{ cm}^2$ Fläche) der Proben PdNi 00100, 1090, 2080, 3070, 5050, 6040, 7030, 8020, 9010 und 10000 wurden an die in Abschnitt 3.1.1.2. beschriebene Mehrfachprobenhalterung angepunktet und nach üblicher Vorreinigung mit Aceton und destilliertem Wasser gleichzeitig in die UHV - Kammer eingebaut. Nur die Probe PdNi 8020 war mit einem Pt/PtRh - Thermoelement kontaktiert. Sämtliche Proben wurden im UHV durch Elektronenbombardement (20 mA, 1,5 kV) von der Rückseite zunächst 40 - 45 min bei 800 - 900 °C entgast. Wie im Falle der FeNi - Legierungsreihe wurde hierfür zuvor an der Probe PdNi 8020 eine grobe Eichung zwischen Thermospannung und Heizleistung vorgenommen. Anschließend wurden alle 10 Proben im Serienverfahren je 2 - 3 Stunden mit Argonionen (10 - 12 μA und 400 V (im Falle der Legierungen) bzw. 600 V (im Falle der

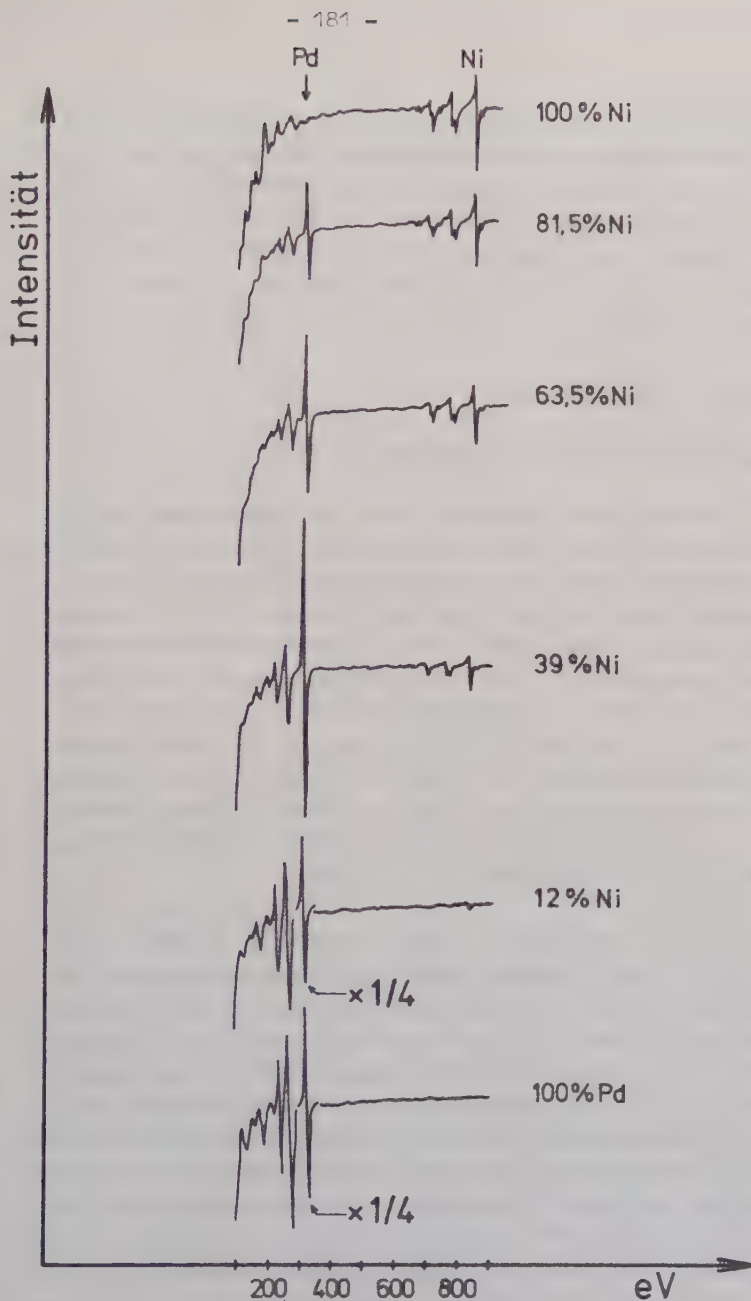


Abb. 181.1 AES-Übersichtsspektren der reinen Palladium - Nickel - Legierungen.

reinen Metalle)) beschossen. Jede der so vorgereinigten Folien brauchte vor der eigentlichen Messung nur noch einmal unter gleichen Bedingungen bezüglich Heizung und Ionenbombardement behandelt zu werden, um eine reine Oberfläche zu erzielen. (Zur Reinigung der Nickelprobe s.S. 54.) - Während der APS - Messungen wurden die PdNi - Proben nur etwa 100 °C heiß.

4.3.4.2. Meßergebnisse

4.3.4.2.1. Oberflächenzusammensetzung

Die oberflächliche Zusammensetzung der Legierungen wurde wiederum mit Hilfe von intensiven Eich - Augerspektren nach dem Verfahren der linearen Interpolation der Höhe eines charakteristischen Peaks bestimmt. Beispiele für Übersichts-Augerspektren sind in Abb. 181.1 dargestellt. Zur Konzentrationsbestimmung wurde (nach entsprechender Verstärkung) sowohl das Nickel - Augersignal bei 850 eV als auch der Palladium - Peak bei 330 eV ausgewertet. Die ermittelten Konzentrationen sind in Tabelle 183.1 aufgeführt. Die Summe der jeweiligen Nickel - und Palladium - Prozentanteile weicht bis zu 21,5% von 100% ab. Auffälligerweise liegen auch a l l e Summenwerte unter 100%.

Die relativ großen Abweichungen der aus dem Ni(850) - bzw. Pd(330) - Signal abgeleiteten Legierungszusammensetzungen sind für die weiteren Messungen nicht von wesentlicher Bedeutung. Palladium liefert weder als reines Metall noch in Legierung mit Nickel ein APS - Signal (Lit. 11 und diese Arbeit S. 192). Zur Korrelation der APS - Resultate mit den Legierungskonzentrationen sind daher allein die aus dem Ni(850) - Augerpeak gewonnenen Probenzusammensetzungen verbindlich, da sowohl diesem Augerübergang als auch den korrespondierenden APS - Peaks wegen gleicher Energie der beteiligten Elektronen die gleiche erfaßte Probenschichtdicke zugrunde liegt. Der Ni(850) - Augerpeak hatte sich auch be-

PdNi	%Ni(850)	%Pd(330)	Σ %
00100	100	0	100
1090	81,5	14,5	96
2080	83,0	12,0	95
3070	63,5	20,5	84
5050	58,5	39,5	98
6040	39	39,5	78,5
7030	33	52,5	85,5
8020	29	68,5	97,5
9010	12	69,5	81,5
10000	0	100	100

Tab. 183.1

PdNi	V_n	V_h
00100	0	0
1090	0	0,1785
2080	0	0,1475
3070	0	0,326
5050	0,0378	0,674
6040	0,223	1,013
7030	1,027	1,598
8020	4,61	2,40
9010		6,07
10000		

Tab. 183.2

reits als relativ invariant gegenüber geringer Oberflächenkontamination herausgestellt, da bei dieser Eindringtiefe der Beitrag seitens Oberflächenverunreinigungen vernachlässigbar ist.

Daneben wurden auch die niederenergetischen Augerübergänge Ni(60) und Pd(42) registriert. Interessanterweise konnten selbst mit einer Modulationsspannung von nur 0,5 V_{pp} von den frisch mit Argonionen beschossenen Proben unter ~40% Palladiumgehalt keine Pd(42) - Augersignale erhalten werden, während umgekehrt bereits 12% Nickel ein (wenn auch schwaches, so doch) eindeutiges Augersignal bei 60 eV ergaben. Wie im Falle der FeNi - Legierungen (Abschnitt 4.3.1.2.1.) sind in Abb. 185.1 die normierten Peakhöhenverhältnisse (vergl. auch Tab. 183.2)

$$V_n = \frac{Pd(42) \ Ni(60)_o}{Ni(60) \ Pd(42)_o}$$

$$V_h = \frac{Pd(330) \ Ni(850)_o}{Ni(850) \ Pd(330)_o}$$

für die niederenergetischen und hochenergetischen Nickel- und Palladium - Augersignale aufgetragen. Unter der üblichen Annahme linearer Peakhöhenvariation mit der Konzentration sollte sich bei gleicher Oberflächen- und Volumenzusammensetzung die Gerade A mit dem Anstieg 1 ergeben. - Nach Durchlauf der AFS - Spektren wurde in der überwiegenden Zahl der Fälle eine Palladium - Abnahme festgestellt. Allerdings hatte sich auch jeweils etwas Schwefel ausgeschieden. Es ist chemisch vollkommen plausibel und deckt sich mit den systematischen Oxydationsversuchen der PdNi - Legierungen (s.S. 196), daß dadurch Nickel an der Oberfläche angereichert wird.

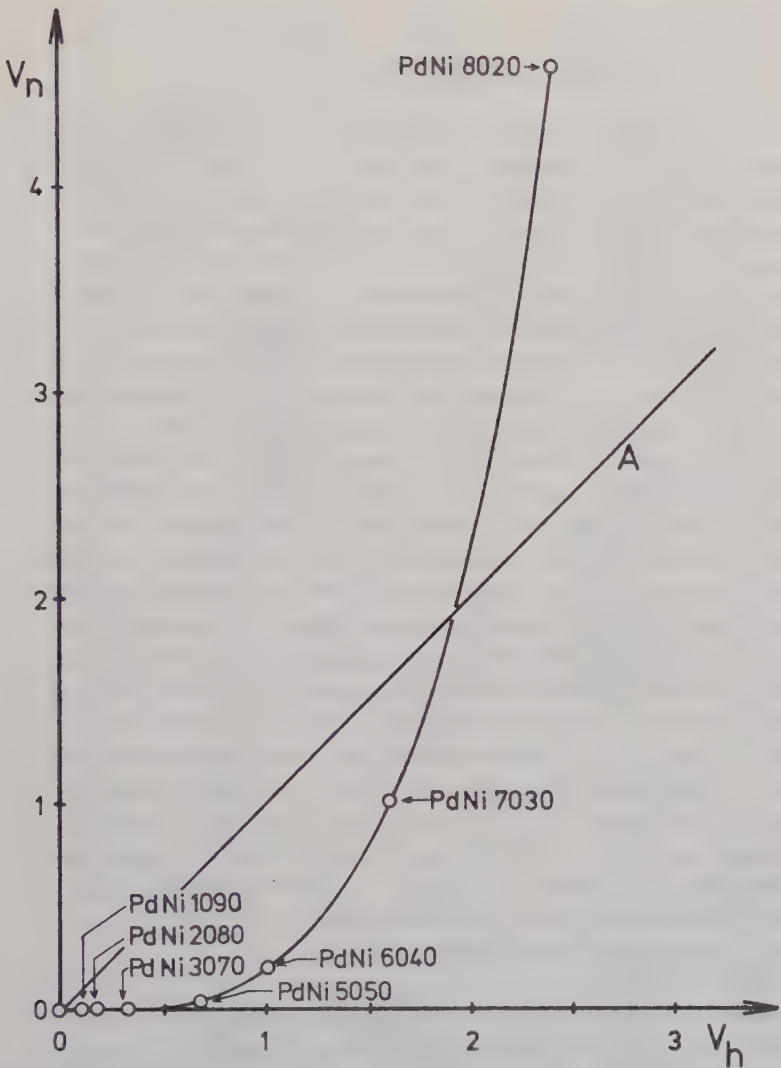
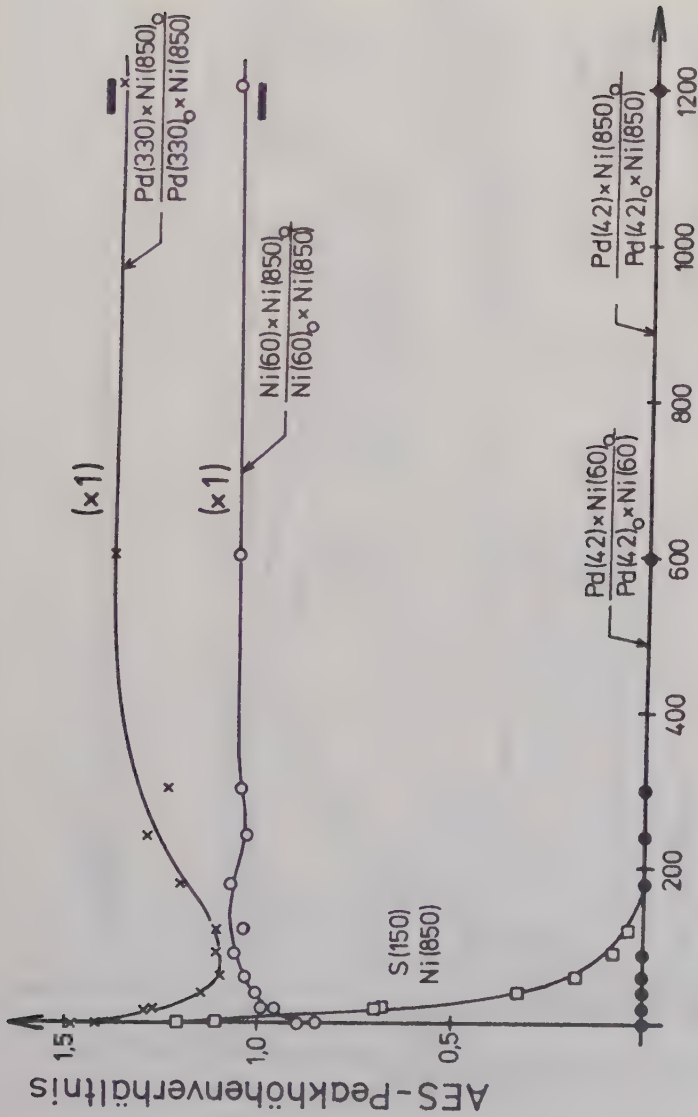


Abb.185.1 Zur Oberflächenszusammensetzung von reinen Palladium-Nickel-Legierungen (vergl. auch Tab. 183.2).

4.3.4.2.2. Aufnahme von Sputter - Profilen und thermisch bedingten Konzentrationsverschiebungen

Zur Untersuchung eventueller Oberflächensegregation wurden detailliertere Experimente angeschlossen. Die Proben PdNi 2080, 5050 und 9010 wurden zunächst 2 Stunden bei $\sim 900^\circ\text{C}$ gehalten und nach dem Abkühlen wiederholt kurzzeitig mit Argonionen beschossen (400 eV , $10 - 12\text{ }\mu\text{A}$). Die auftretenden Veränderungen der Oberflächenkonzentrationen wurden anhand der Augerspektren registriert. Die Abbildungen 187.1, 188.1 und 189.1 zeigen die gewonnenen Sputterprofile. Die Meßpunkte stellen die ermittelten normierten Peakhöhenverhältnisse nach der jeweiligen Argonionen - Behandlung dar. Alle drei Proben waren nach dem Tempern zunächst stark mit Schwefel verunreinigt. 2 - 3 Minuten Ionenbeschuß genügten jedoch bereits, um den Schwefel völlig abzutragen. In dem Maße, wie der Schwefel entfernt wurde, trat bei allen drei Proben zunächst eine Abnahme an Palladium und eine Zunahme an Nickel ein. Bei verschwindender Schwefelbelegung kehren sich die Konzentrationsveränderungen um: Jetzt steigt die relative Palladiumkonzentration wieder an, während die von Nickel abfällt. In den Diagrammen 187.1, 188.1 und 189.1 sind durch dicke schwarze Balken die jeweiligen Verhältnisswerte eingetragen, wie sie sich nach 2,5 Stunden Argonionenbeschuß einstellen. Sie entsprechen gut den Werten, die bereits nach 5 - 10 Minuten gefunden wurden. (Die größere Abweichung von $\text{Pd}(42) \times \text{Ni}(850)_0 / \text{Ni}(850) \times \text{Pd}(42)_0$ bei PdNi 5050 erklären sich aus den ohnehin sehr kleinen und damit unsicheren Verhältnisswerten!)

Im Anschluß an die Sputter - Experimente wurde die Probe PdNi 5050 durch zahlreiche Zyklen von Elektronenbeschuß - Heizung (55 mA , $1,2\text{ kV}$) auf über 1000°C und anschließendes Argonionen - Bombardement derart an Schwefel verarmt, daß sie schließlich für 10 Minuten auf $800 - 900^\circ\text{C}$ erhitzt werden konnte, ohne daß sich danach ein Augersignal vom



sec Ionenbeschuß

Abb.187.1 „Sputterprofil“ der Probe PdNi 2080.

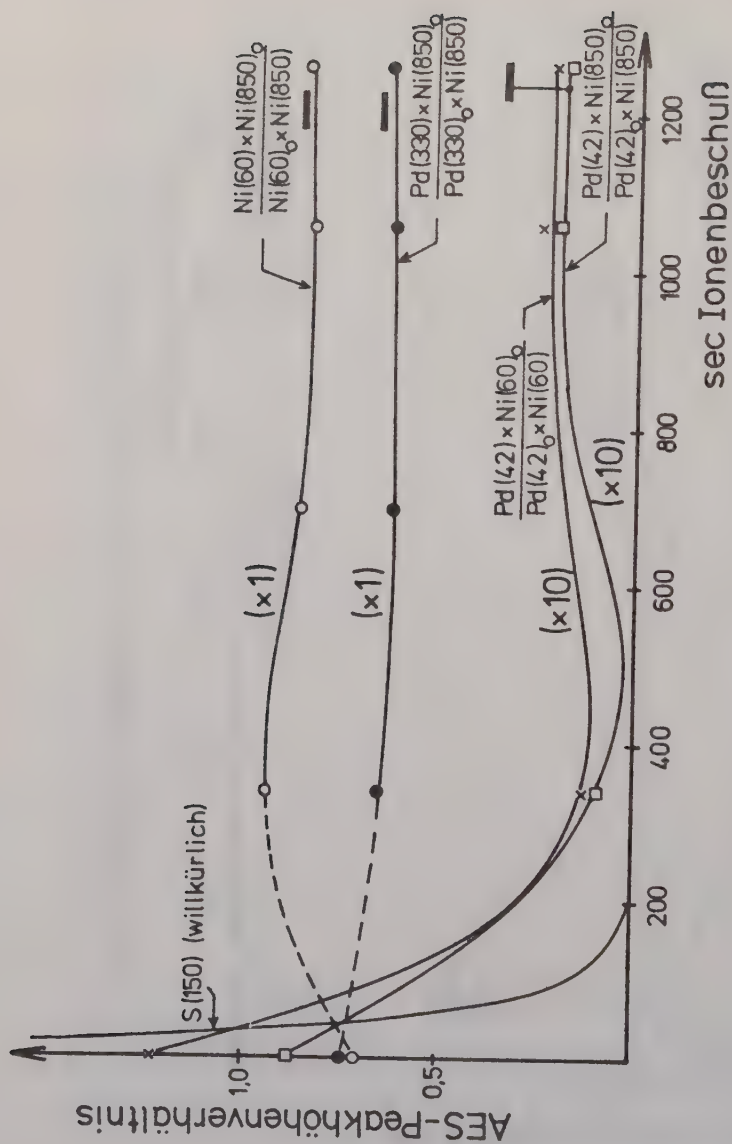


Abb.188.1 „Sputterprofil“ der Probe PdNi 5050.

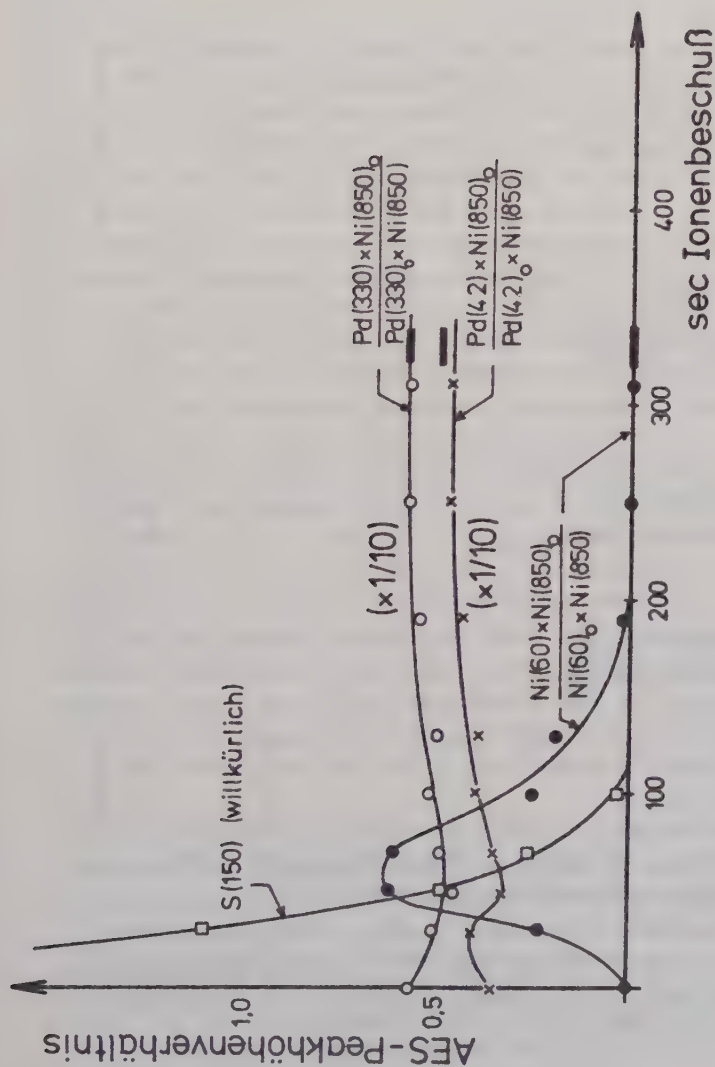


Abb.189.1 „Sputterprofil“ der Probe PdNi 9010.

Schwefel abzeichnete.

Ausgehend von der frisch mit Argonionen beschossenen Oberfläche wurde diese Probe dann wiederholt kurzzeitig angelassen. Die Konzentrationsverschiebungen als Folge der Temperung sind in Abb. 191.1 wiedergegeben. Es ergibt sich eine relative Zunahme der Palladium - Oberflächenkonzentration. Dies deckt sich mit Ergebnissen von Williams und Nason (Lit. 204), wonach sich das Palladium mit der gegenüber Nickel niedrigeren Verdampfungsenthalpie oberflächlich anreichern sollte. Über die tatsächlich erreichte Temperatur bei den einzelnen Anlaßvorgängen kann keine gesicherte Angabe gemacht werden. Die Probe (ohne eigenes Thermoelement!) wurde lediglich mit den Heizdaten getempert, die im thermischen Gleichgewicht (weitgehend erreicht nach 3 - 4 Minuten) zu einer Probertemperatur von 900 - 1000 °C führten. Da zu Beginn jeweils nur 1 Minute geheizt wurde, dürften hierbei nur 600 - 700 °C erreicht worden sein. Bis einschließlich 660 sec Gesamt - Heizdauer blieb die Probe vollkommen frei von Schwefel.

Die Anfangspunkte der Temperungskurven stimmen sehr gut mit den Endpunkten der Sputter - Profile von Abb. 188.1 überein. Dies spricht für die Reproduzierbarkeit der Augermessungen selbst als auch der Oberflächenbeschaffenheit trotz unterschiedlicher Temperungsbedingungen bei der vorbereitenden Probenreinigung.

Durch Versuche an den reinen Metallen Nickel und Palladium wurde schließlich sichergestellt, daß die Rauigkeit der Probenoberfläche keine Rolle spielt. Sowohl unmittelbar nach dem Sputtern als auch nach anschließendem kurzzeitigen Aufheizen der Proben wurden die gleichen absoluten Auger - Peakhöhen gefunden.

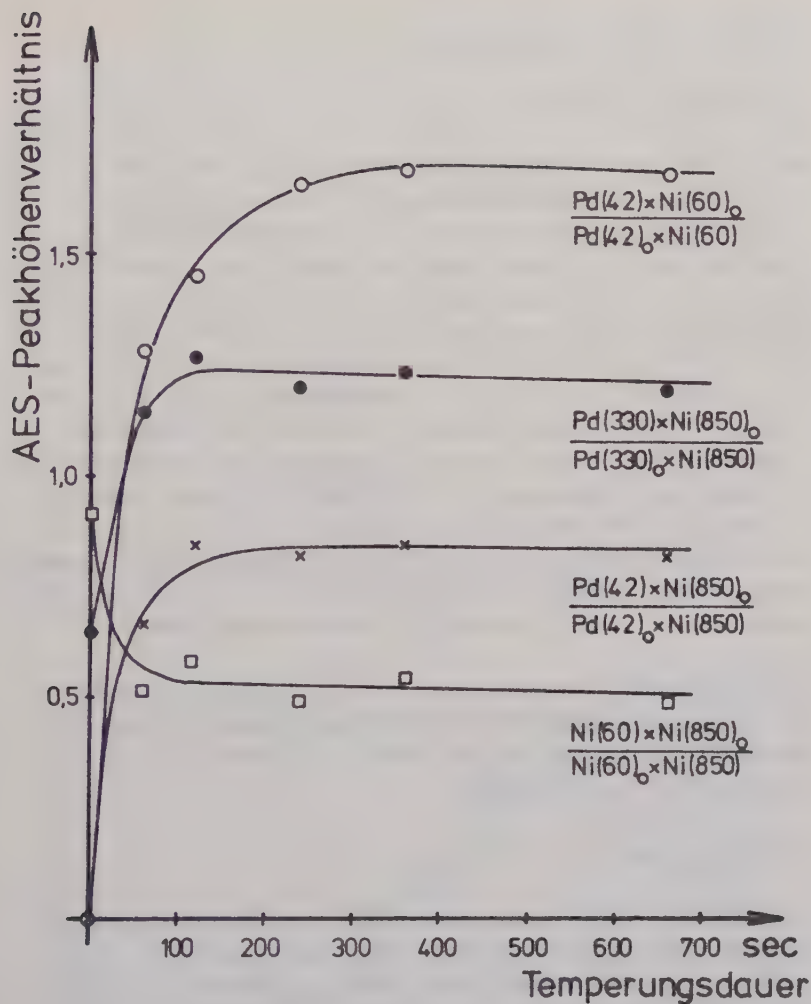


Abb.191.1 Veränderung der relativen Oberflächenkonzentration der frisch gesputterten Probe PdNi 5050 als Folge von Temperung.

4.3.4.2.3. APS - Meßergebnisse

1.) Reines Palladium

Der wichtigste Befund ist, daß auch bei höchstmöglicher Empfindlichkeit von Meßanordnung 1 (Abschnitt 3.1.1.) vom Palladium weder im reinen noch im legierten Zustand ein eindeutiges APS - Signal erhalten werden konnte. Wohl zeichnete sich an der reinen Palladium - Probe bei 528,5 eV eine sehr schwache reproduzierbare Stufe ab. Nach Röntgendaten (Lit. 72) beträgt die Bindungsenergie des $\text{Pd}(\text{M}_3)$ - Niveaus 530 eV und die des K - Niveaus vom Sauerstoff 532 eV. Und obwohl sich die Probe im Auger - Spektrum als vollkommen sauerstofffrei erwies, kann die gefundene Intensitätsschwelle doch nicht zweifelsfrei als Palladium - Signal gedeutet werden. Vielmehr kann es sich um einen durch die nach zahlreichen Oxydationsversuchen leicht angelaufene V2A - Photokathode hervorgerufenen Artefakt handeln, wie er nach S. 12 durch das Photokathodenmaterial zustandekommen kann.

15 - stündiges Einwirken von 1×10^{-3} Torr Wasserstoff hatte ebenso wenig Einfluß auf die Anregungswahrscheinlichkeit des $\text{Pd}(\text{M}_3)$ - Niveaus wie mehrstündige Oxydation bei 850 °C und 2×10^{-5} Torr Sauerstoff.

2.) Legierungen

Auch von den Legierungen konnte kein Palladium - Signal erhalten werden (s.o.). Auf eine Wiedergabe der APS - $\text{L}_{2,3}$ - Spektren vom Nickel kann hier verzichtet werden. Ihre äussere Form gleicht der des reinen Nickelspektrums von Abb. 53.2. Ihre Intensität sinkt mit fallender Nickelkonzentration in der aus Tabelle 194.1 ersichtlichen Weise. Energiedifferenzen zwischen den Haupt- und Satellitenpeaks haben über den gesamten Konzentrationsbereich unverändert die Werte des reinen Nickels. Die Auswertung der APS - Peakhöhen führt zu dem in Abb. 193.1 dargestellten Zusammenhang

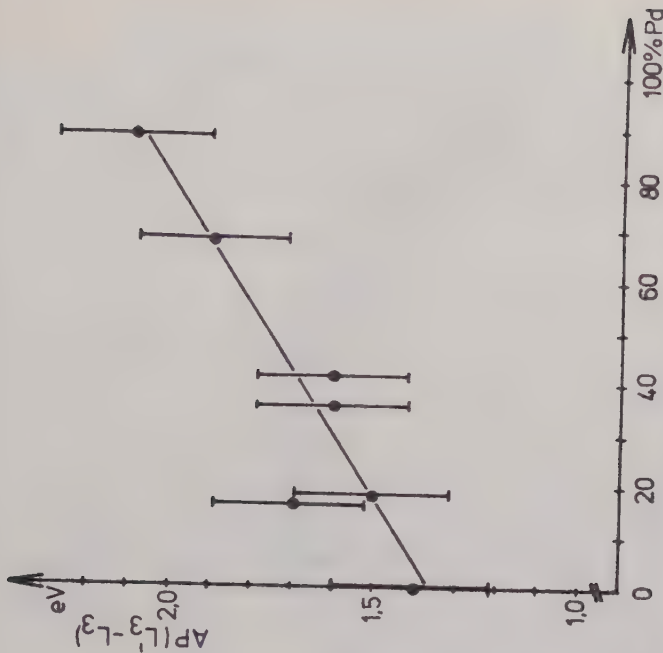


Abb.193.2 Verschiebung des Auftretspotentials $Ni(L'3)$ in den durchoxydierten PdNi-Legierungen gegenüber den reinen Proben.

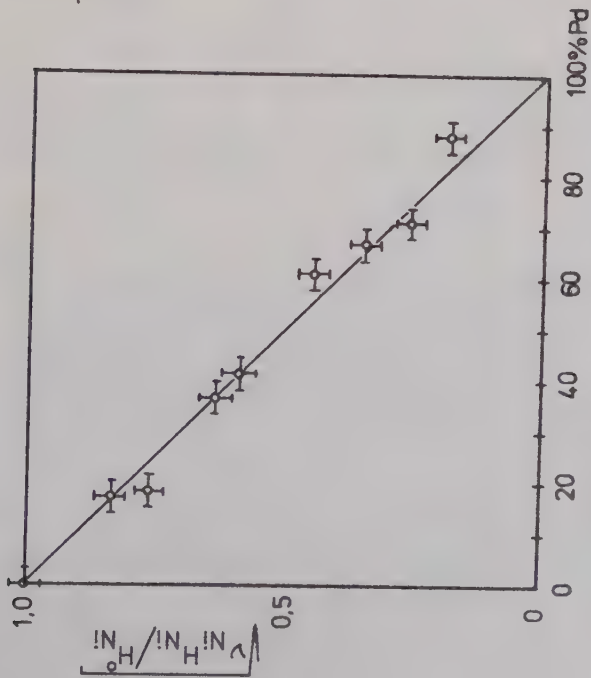


Abb.193.1 Konzentrationsabhängigkeit von $N(E_F)$ am Ort von Ni-Atomen in PdNi-Legierungen.

der Zustandsdichte $N(E \geq E_F)$ am Ort von Nickelatomen und der Nickelkonzentration. $\sqrt{\nu_{Ni} H_{Ni} / H_{Ni}^0}$ fällt danach streng proportional zur Nickelkonzentration ab. Dieser Verlauf sollte im Falle der isoelektronischen Metalle Nickel und Palladium in erster Näherung auch zu erwarten sein (Lit. 243).

PdNi	%Ni	ν_{Ni}	H_{Ni}	$\sqrt{\nu H}$	$\sqrt{\nu_{Ni} H_{Ni} / H_{Ni}^0}$
00100	100	1	23,18	4,82	1
1090	81,5	0,815	16,6	3,68	0,763
2080	83,0	0,830	19,58	4,03	0,836
3070	63,5	0,635	14,7	3,06	0,634
5050	58,5	0,585	13,73	2,835	0,588
6040	39,0	0,39	11,9	2,155	0,447
7030	33,0	0,33	8,53	1,678	0,348
8020	29,0	0,29	5,33	1,245	0,258
9010	12,0	0,12	4,68	0,90	0,187
10000	0	0	0	0	0

Tab. 194.1

Das Auftrittspotential des $Ni(L_3)$ - Signals weist die in Abb. 195.1 gezeigte Konzentrationsabhängigkeit auf. Es sinkt über den gesamten Konzentrationsbereich linear um $\sim 0,8$ eV ab. Die Breite des $Ni(L_3)$ - Peaks nimmt nach Abb. 195.2 mit fallender Nickelkonzentration deutlich ab.

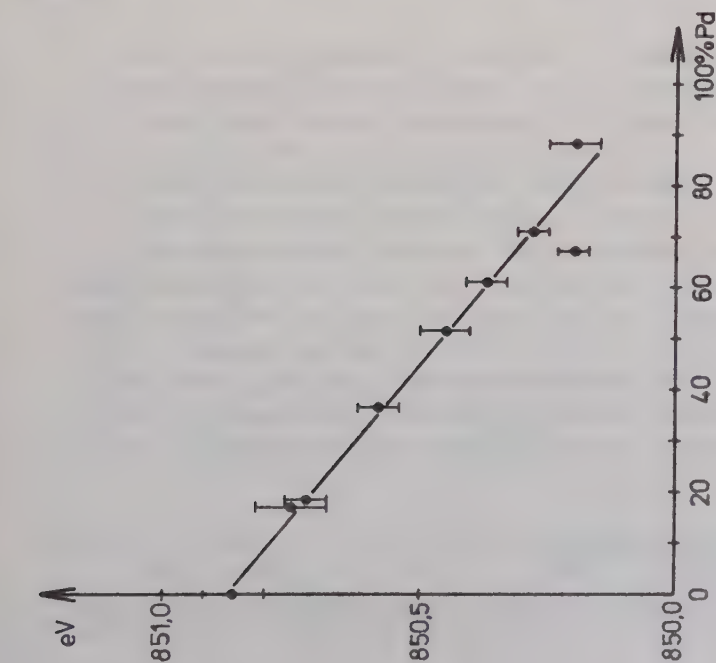


Abb. 195.1 Konzentrationsabhängigkeit des Ni(L₃)-Auftrittspotentials in PdNi-Legierungen.

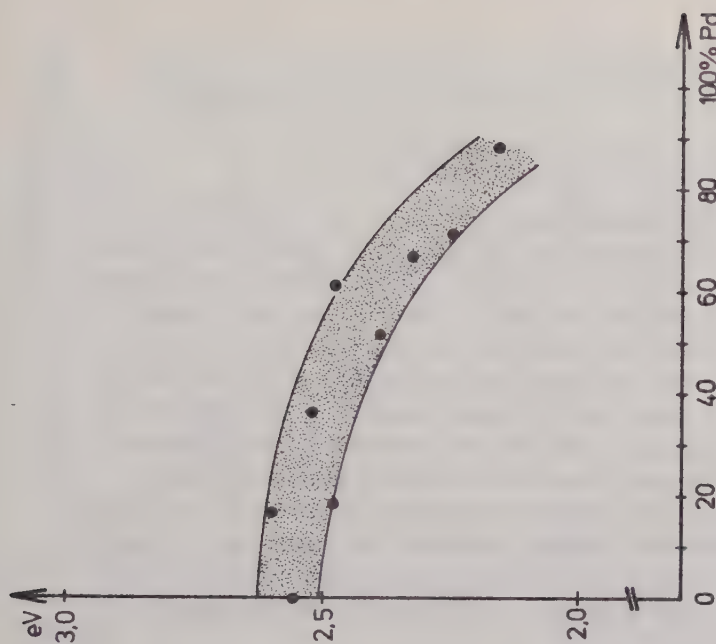


Abb. 195.2 Breite des Ni(L₃)-APS-Peaks in PdNi-Legierungen verschiedener Konzentration.

4.3.5. Oxydation der Palladium - Nickel - Legierungen

4.3.5.1. Experimentelle Durchführung

Sämtliche Oxydationsversuche an den PdNi - Legierungen wurden in der Apparatur 3 durchgeführt, wobei jede Probe einzeln eingebaut war und über ein eigenes Pt/PtRh - Thermoelement verfügte. Die Eich - Auger - und APS - Spektren der zuvor gereinigten Proben wurden wegen zu großer Ungenauigkeit nicht zur quantitativen Beschreibung der reinen PdNi - Legierung herangezogen, wenngleich sie auch qualitativ das gleiche Bild ergaben, wie die später in Apparatur 1 erhaltenen, erheblich genaueren Ergebnisse von Abschnitt 4.3.4. Als Referenzwerte für die PdNi - Oxydationsversuche sind sie jedoch unentbehrlich. Wenn die in diesem Abschnitt mitgeteilten Meßdaten auch etwas ungenauer sind als alle vorangegangenen, so können sichere Tendenzen herausgelesen werden.

Die Proben wurden wie üblich von der Rückseite her durch Elektronenbeschuß (10 mA, 1000 V) auf 600 °C geheizt und bei dieser Temperatur verschiedene Zeiten einem Sauerstoffdruck von 2×10^{-5} Torr ausgesetzt. Der Fortgang der Oxydation wurde nach Abpumpen und Abkühlen mit AES und APS verfolgt. In der kleinen Apparatur 3 mit ungünstigem Pumpquerschnitt dauerte es nach mehreren Oxydationszyklen oft viele Stunden, bis der Druck auf den für APS erforderlichen Wert von $<10^{-7}$ Torr gefallen war. Nach dem Durchlauf eines APS - Spektrums konnte infolge der Probenerwärmung auf 100 bis 150 °C im darauffolgenden APS - Spektrum jeweils eine geringfügige Konzentrationsverschiebung zugunsten des metallischen Nickels festgestellt werden (vergleiche auch Abschnitt 4.2.1.).

4.3.5.2. Meßergebnisse

In Abb. 197.1 sind stellvertretend Augerspektren der reinen

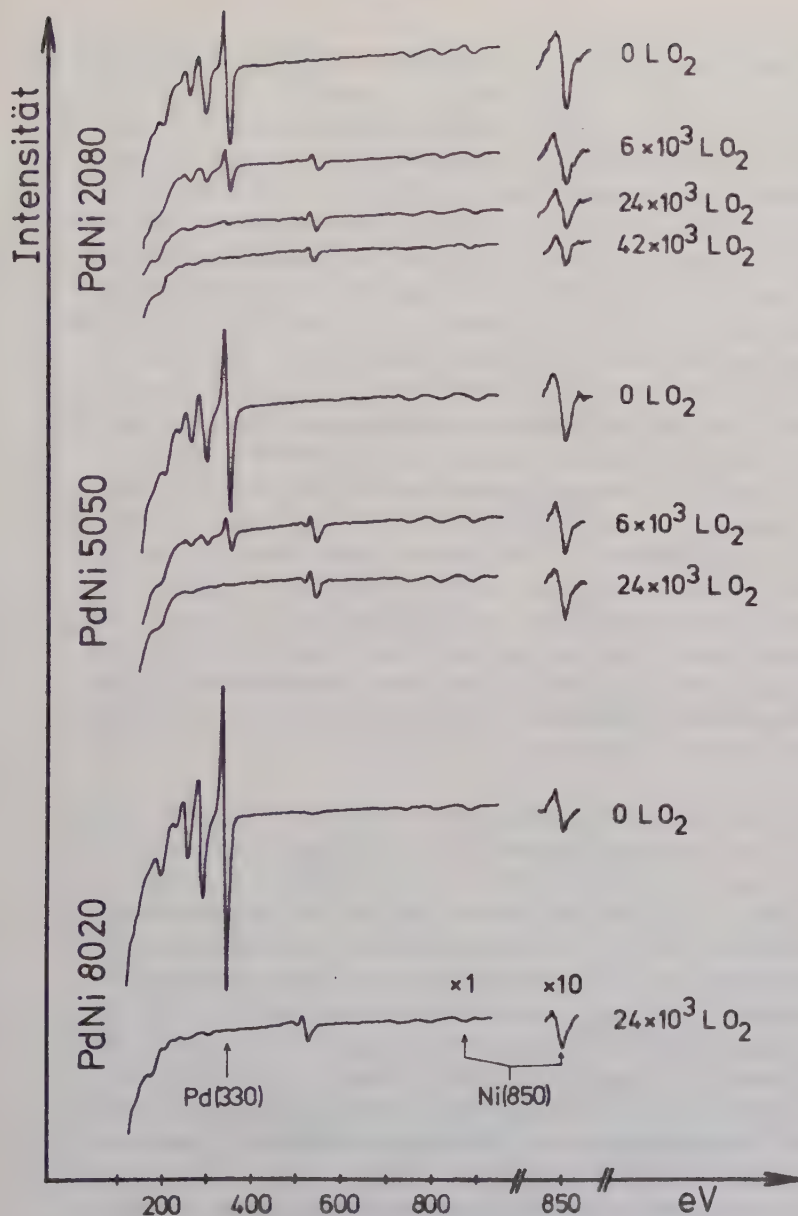


Abb.197.1 AES-Spektren sukzessive oxydierter PdNi-Legierungen.

und oxydierten Proben PdNi 2080. 5050 und 8020 dargestellt. (Miniatur - Auger - Spektrometer s. Abschnitt 3.2.4.) In allen drei Fällen ist eindeutig eine Verdrängung von Palladium von der Oberfläche zu beobachten. Eine vollständige Auswertung der oxydativ bedingten Konzentrationsverschiebungen ist mit Abb. 199.1 gegeben. Dort ist für verschiedene Sauerstoffdosen das Verhältnis $AES(Pd(330))/Ni(850)$ als Funktion der ursprünglichen Legierungszusammensetzung aufgetragen. (Für die Legierungszusammensetzungen sind die Werte von Tab. 183.1 eingesetzt worden, da in Abschnitt 4.3.4.2.2. am Beispiel der Probe PdNi 5050 gezeigt werden konnte, daß die Oberflächenkonzentrationen relativ invariant gegenüber den Bedingungen für Tempern und Ionenbeschuß sind.) Interessanterweise scheint das Palladium um so schneller zu verschwinden, je höher die ursprüngliche Palladiumkonzentration ist. Während nach Anwendung von insgesamt 24000 L Sauerstoff an der Probe mit nur ~20% Pd - Anfangsgehalt noch immer ein schwaches Pd(330) - Signal erhalten werden konnte, ist nach derselben Dosis an PdNi 8020 kein Palladium mehr nachweisbar. Andererseits reichen offensichtlich 12% Nickel (PdNi 9010) nicht aus, um 88% Pd ebenso schnell abzudecken.

Abb. 200.1 zeigt vollständige APS - Nickel - Spektren von PdNi 9010 im reinen Zustand (a), sowie nach Einwirkung von 6000 L und 24000 L Sauerstoff. In der äußeren Form gleichen die Oxid - Spektren vollkommen der des reinen Nickeloxid - Spektrums. Die $L'_{2,3}$ - Hauptpeaks weisen typische Negativ-ausschläge auf und bei 865 eV erscheint der charakteristische Satellitenpeak. An allen übrigen oxydierten PdNi - Legierungen ergab sich das gleiche Erscheinungsbild. Von vier weiteren PdNi - Legierungen sind daher in Abb. 201.1 nur Teilspektren dargestellt. (Zum Vergleich: In den oxydierten FeNi - Legierungen veränderte sich der $Ni(L'_3)$ - Peak kontinuierlich mit der Legierungszusammensetzung.) Nach 24000 L O_2 weist nur die Probe PdNi 5050 noch eine merkliche niederenergetische Peakflanke auf, die auf unvollständige Oxy-

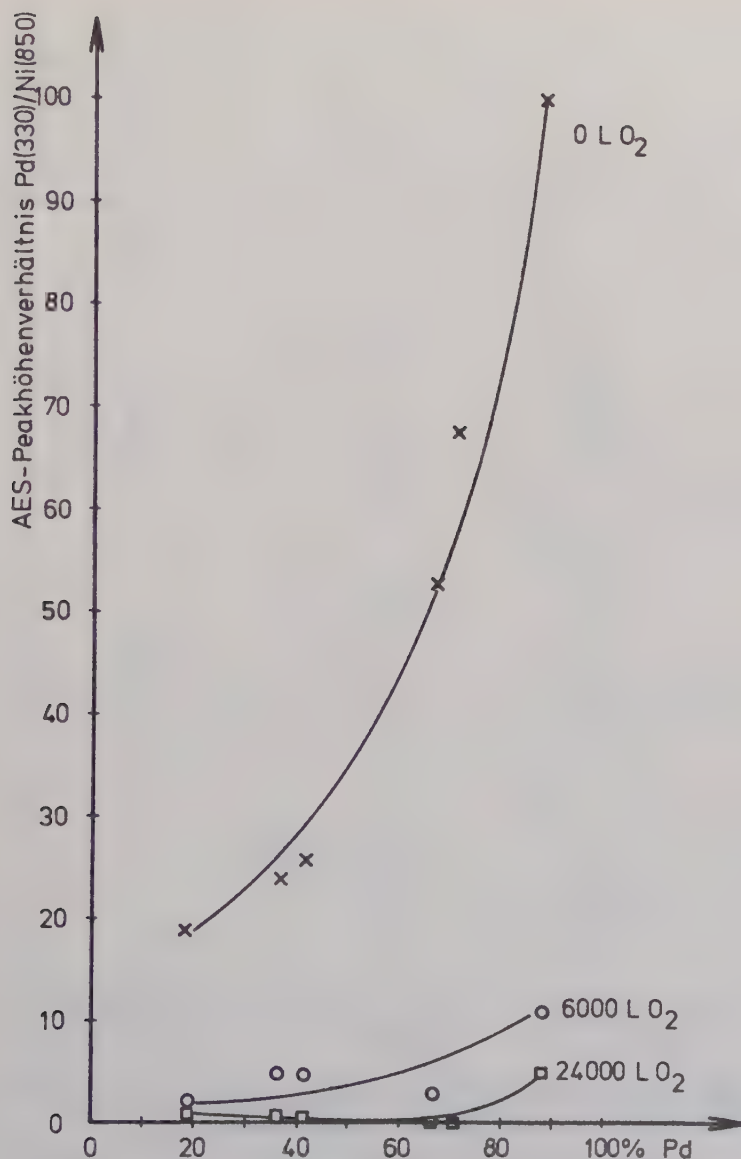


Abb.199.1 Konzentrationsveränderungen an der Oberfläche von PdNi-Legierungen durch Oxydation.

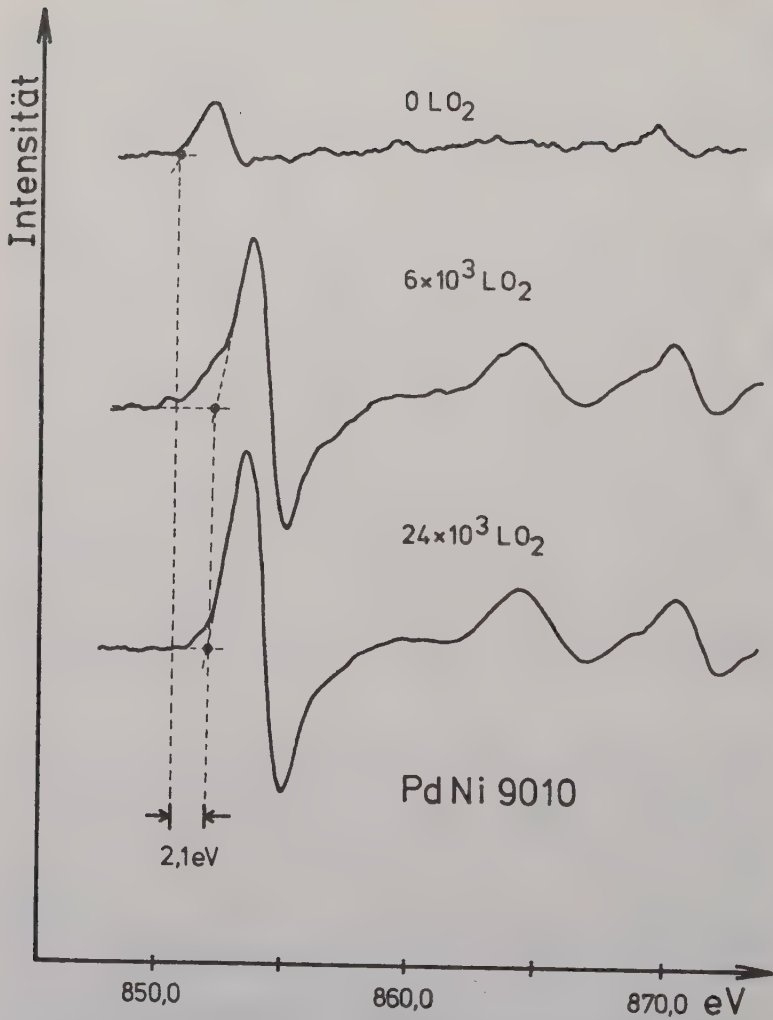


Abb. 200.1 $\text{Ni(L}_{23})$ -APS-Spektren der sukzessive oxydierten Probe PdNi 9010 .

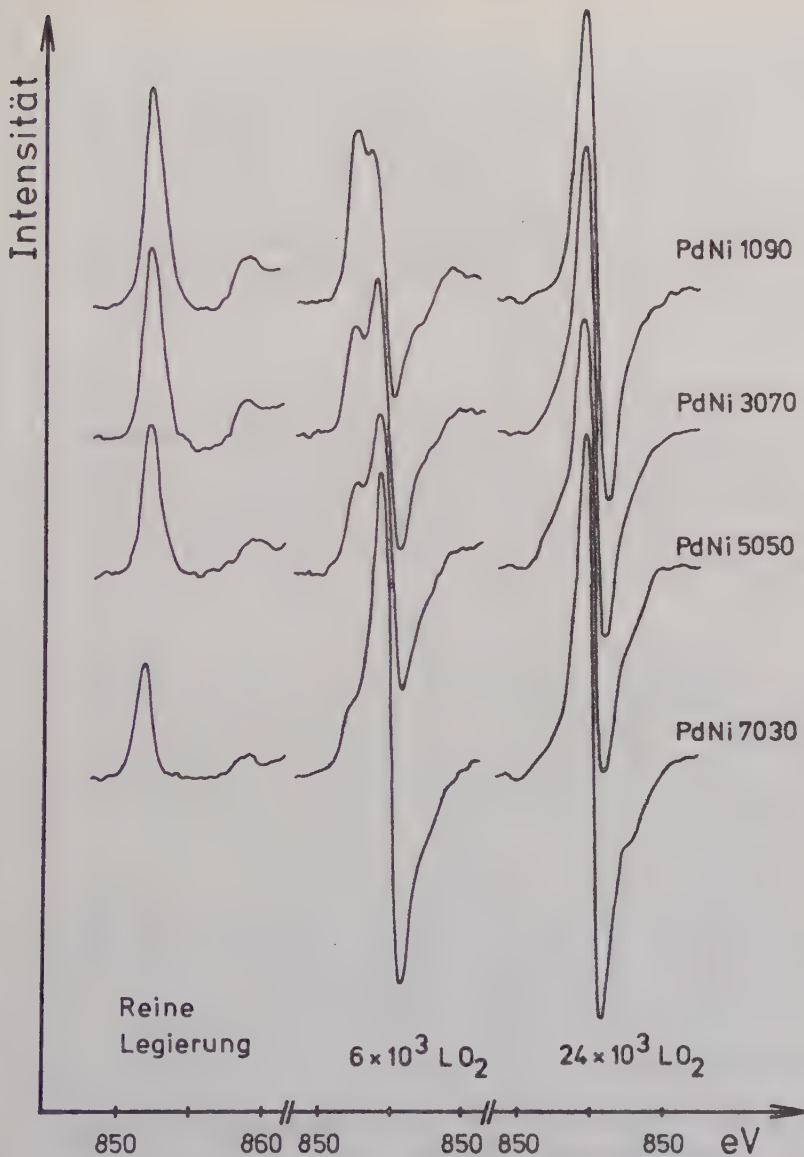


Abb. 201.1 Ni(L₃, L₃')-APS-Signale oxydierter PdNi-Legierungen.

dation schließen läßt. In allen anderen Fällen (insbesondere auch PdNi 1090) liegt das Nickel in rein oxidischer Form vor. Die Gesamthöhen dieser Oxidpeaks (einschließlich PdNi 9010 von Abb. 200.1) weichen in allen Fällen um nicht mehr als $\sim 10\%$ von der Gesamthöhe des L_3' - Peaks vom reinen Nickeloxid ab, das unter identischen Bedingungen erst oberhalb von 260×10^3 L Sauerstoff erhalten wurde. (Erklärliche Ausnahme PdNi 5050 (s.o.). Hier beträgt die Abweichung etwa 15%.)

Nach 6000 L Sauerstoff zeigen die Mischspektren von metallischem und oxidischem Nickel der verschiedenen Legierungen typische Unterschiede: Mit sinkendem Nickelgehalt nimmt das positive Peakhöhen - Verhältnis L_3'/L_3 stetig zu. Nach 6000 L O_2 macht sich die unterschiedliche Ausgangskonzentration also noch bemerkbar; nach 24000 L O_2 praktisch schon nicht mehr.

Eine Auswertung der energetischen Lage der Signale ergibt das folgende Resultat: Nach Abb. 195.1 nimmt das Aufttrittspotential des $Ni(L_3)$ - Peaks in den reinen Legierungen von 100% - 12% Nickel um $\sim 0,7$ eV ab. Zwischen reinem Nickel und reinem NiO wurde eine Verschiebung von $1,4 \pm 0,2$ eV ermittelt. Bei den verschiedenen PdNi - Legierungen wächst die Verschiebung zwischen dem metallischen Nickelzustand (in der Legierung) und dem schließlich erhaltenen Oxid mit sinkender Nickelkonzentration gemäß Abb. 193.2 von 1,4 eV auf $2,1 \pm 0,2$ eV an. D.h. das Aufttrittspotential des Oxid - Endzustandes ist in allen Fällen gleich.

4.3.5.3. Diskussion

Die Meßergebnisse zur Oxydation der PdNi - Legierungen entsprechen den Erwartungen und sollen in erster Linie dem Vergleich mit der FeNi - Oxydation dienen. Die mit AES festgestellte Palladiumabnahme, die gleiche Form und Intensität sowie das identische Aufttrittspotential aller APS -

Spektren des jeweiligen Oxydations - Endzustandes (einschließlich reines NiO) sprechen eindeutig für eine Bildung von reinem NiO auf den Legierungsoberflächen. Das Palladium verhält sich vollkommen inert. Dieser Befund bestätigt die Erfahrungen, die bei der Oxydation von PtNi - Legierungen gemacht (Lit. 244) und von Wagner (Lit. 141, 245) ausführlich theoretisch behandelt worden sind.

Die auffällige Tatsache, daß es in den nickelreichen Legierungen zunehmender Sauerstoffdosen bedarf, um das Palladium vollständig zurückzudrängen, läßt sich qualitativ wie folgt verstehen: Das im Augerspektrum von oxydiertem PdNi 1090 auch bei 24000 L Sauerstoffdosis verbleibende Pd kann sich nicht in der metallischen Phase befinden, da einmal das zugehörige APS - Spektrum bei 850 eV keinen Rest von metallischem Nickel anzeigt und andererseits die Informationstiefe des Pd(330) - Augersignals geringer ist als die des Ni(850) - Peaks. Vielmehr ist hier die Nickeloxydation um isolierte Pd - Partikel herum fortgeschritten, so daß diese nicht ins Innere der Metallphase ausweichen konnten und vergleichbar "Tracern" (Lit. 110) ins Oxid eingebettet sind. - Für weiterreichende quantitative Auswertungen reicht die Genauigkeit der Augerspektren hier nicht aus.

Wertvoll ist v.a. ein Vergleich der Nickel - APS - Spektren der durchoxydierten PdNi - Proben mit denen der Nickelferrite (s. Abschnitt 4.3.2.). Er unterstreicht, daß sich das Nickel in dem als Ferrit identifizierten Oxydationsendzustand in anderer oxidischer Form befindet als im reinen Nickeloxid bzw. daß umgekehrt das Palladium keinen Einfluß auf die Struktur (soweit sie mit APS charakterisiert werden kann) des Nickeloxids nimmt.

5. Zusammenfassung

Es wurden die Oberflächen (erfaßte Schichtdicke $\sim 20 \text{ \AA}$) von reinen Kupfer - Nickel - Legierungen, reinen und oxydierten Eisen - Nickel - und Palladium - Nickel - Legierungen sowie von deren reinen und oxydierten Komponenten Nickel, Eisen, Kupfer und Palladium mit Hilfe von Auger - Elektronen - (AES) und Röntgenauftrittspotential - Spektroskopie (APS) unter UHV - Bedingungen untersucht. In einigen Fällen wurden zusätzlich Röntgen - Photoemissionsspektren (XPS) aufgenommen, sowie detaillierte Sputterexperimente (Argonionenbombardement) durchgeführt.

Mit AES wurde einmal die Reinheit der Probenoberflächen kontrolliert und zum anderen die Oberflächenzusammensetzung der reinen Legierungen bestimmt.

Bei APS wird die Probenoberfläche mit Primärelektronen von 0 - 1000 eV Energie beschossen und die totale emittierte Röntgenstrahlung dispersionslos, photoelektrisch als Funktion der Primärelektronenenergie mit Hilfe von Lock - In - Technik gemessen. Bei den Schwellenergien zur Ionisation innerer Rumpfniveaus überlagert sich dem von Bremsstrahlung herrührenden Untergrund eine geringe Zusatzintensität an charakteristischer Röntgenstrahlung, die nach elektro-nischer Differentiation in Form deutlicher Peaks hervor-tritt. In erster Näherung (d.h. Maximum der Zustandsdichte-verteilung des freien Leitungsbandes unmittelbar am Fermi - Niveau) liefert ein APS - Peak die folgenden Informationen:

- 1.) Das Auftrittspotential (= extrapolierter Fußpunkt der niederenergetischen Peakflanke) ist korreliert mit der Mindestenergie, die zur Anregung eines Elektrons des betreffenden Niveaus erforderlich ist.
- 2.) Die positive Peakhöhe H_1 ist proportional zum Quadrat der Zustandsdichte am Fermi - Niveau: $N(E_F) \sim \sqrt{\nu_1 H_1 / H_1^{01}}$.
- 3.) Die Gesamtform des Signals (insbesondere die hochener-

getische Peakflanke und die Intensität des Negativ-ausschlages) wird beeinflusst durch die "kombinierte Zustandsdichte" (d.h. durch die mit sich selbst gefaltete freie Zustandsdichteverteilung).

Wegen der Beteiligung des Rumpfniveaus am Anregungsprozeß beziehen sich die Informationen auf die lokalen elektronischen Eigenschaften individueller Atome. Die vorliegenden APS - Resultate wurden im wesentlichen aus den L_3 - Signalen (Anregung von $2p_{3/2}$ - Elektronen) abgeleitet.

Zum Vergleich der Auftrittspotentiale mit XPS - Daten müssen die extrapolierten Schwellenergien der Photoemission herangezogen werden.

Aus systematischen Sputter- und Temper - Experimenten in Verbindung mit der Auswertung von hoch- und niederenergetischen Auger - Signalen (mit unterschiedlicher Informationstiefe) konnte in einigen Fällen auf Konzentrationsgradienten senkrecht zur Probenoberfläche geschlossen werden.

Die $L_3(2p_{3/2})$ - APS - Strukturen der reinen 3d - Metalle Kupfer, Nickel und Eisen lassen sich auf der Basis detaillierter berechneter Bandstrukturen deuten. Insbesondere die geringe L_3 - Intensitätsschwelle von Kupfer beweist das Fehlen von freien 3d - Zuständen hoher Zustandsdichte im Gegensatz zu den ausgeprägten L_3 - Peaks von Eisen und Nickel. Beim ferromagnetischen Eisen ist (im Gegensatz zu Nickel) die Aufspaltung des 3d - Bandes in die Spin - Subbänder zu berücksichtigen. Aus der Tatsache, daß hierbei die maximale Zustandsdichte des Minoritätsbandes erst $\sim 1,3$ eV oberhalb des Fermi - Niveaus liegt (im Gegensatz zu obiger Näherung), folgt, daß 1.) die Höhe des $Fe(L_3)$ - Peaks nicht die Zustandsdichte $N(E_F)$ am Ort von Eisenatomen widerspiegelt, und daß 2.) sein Auftrittspotential (im Einklang mit den XPS - Resultaten) um ~ 1 eV höher ist

als die tatsächliche Mindestanregungsenergie für $\text{Fe}(2p_{3/2})$ -Elektronen.

Eine Temperaturabhängigkeit des $\text{Ni}(L_3)$ - Signals im Bereich des Curie - Punktes konnte nicht festgestellt werden. - Reines Palladium lieferte kein APS - Signal.

Als Folge von Oxydation der vier Metalle konnten signifikante Effekte nur an Nickel und Eisen beobachtet werden. Im Nickeloxid (NiO nachgewiesen durch Beugung streifend einfallender, hochenergetischer Elektronen) ist das L_3 - Signal vom metallischen Nickel durch einen neuen Peak L_3^1 ersetzt, dessen Auftrittspotential (in Übereinstimmung mit XPS - Daten) um $1,4 \pm 0,2$ eV höher liegt, und bei dem Positiv- und Negativausschlag nahezu gleich intensiv sind. Als Folge der Überlagerung der Peaks L_3 und L_3^1 durchläuft die Peakbreite als Funktion der Sauerstoffdosis ein ausgeprägtes Maximum. Diese oxydativ bedingten Veränderungen stehen im Einklang mit den unterschiedlichen Bandstrukturmodellen für Nickel und Nickeloxid. Insbesondere signalisiert der verstärkte Negativausschlag eine Trennung von 3d - und 4s - Band.

Die oxydativ bedingten Veränderungen am $L_{2,3}$ - Spektrum des Eisens erwiesen sich denen vom Nickel analog (wenn auch weniger ausgeprägt) und stehen wiederum im Einklang mit Bandstrukturvorstellungen für Fe_3O_4 , wonach insbesondere unmittelbar am Fermi - Niveau eine hohe unbesetzte Zustandsdichte zur Verfügung steht. Für das gebildete Fe_3O_4 (was aus thermodynamischen Gründen sowie den erhaltenen XPS - Resultaten folgt) ergab sich zunächst die überraschend kleine Verschiebung des L_3 - Auftrittspotentials von nur 0,5 eV, im Gegensatz zur Verschiebung der entsprechenden XPS - L_3 - Schwellenergie um 1,7 eV. Diese Diskrepanz verschwindet, wenn berücksichtigt wird, daß beim reinen Eisen Anregung bevorzugt in das Minoritätsband $\sim 1,3$ eV oberhalb von E_F , im Fe_3O_4 dagegen unmittelbar ans Fermi - Niveau

erfolgt. - Das $M_{2,3}VV$ - AES - Spektrum des reinen Eisens spaltet als Folge von Oxydation in zwei Peaks auf. Da andererseits das XPS- und APS - $M_{2,3}$ - Signal keine Aufspaltung aufweist, muß die Veränderung des niederenergetischen Fe - AES - Spektrums auf eine Beteiligung der separaten Sauerstoff - 2p - und Eisen - 3d - Valenzbänder zurückgeführt werden.

Auch in den CuNi- Legierungen konnte in keinem Fall ein $Cu(L_3)$ - Peak erhalten werden, während umgekehrt auch die CuNi - Probe mit nur 25 at% Nickel ein ausgeprägtes L_3 - Signal ergab. Dies schließt die Gültigkeit des "rigid - band" - Modells für diese Legierungen eindeutig aus. Vielmehr steht die aus den Peakhöhen der $Ni(L_3)$ - Signale abgeleitete Konzentrationsabhängigkeit von $N(E_F)$ in guter Übereinstimmung mit dem "virtual bound states" - Modell (VBS) bzw. den qualitativ gleichwertigen Resultaten theoretischer Bandstrukturberechnungen für CuNi - Legierungen auf der Grundlage der "coherent potential" - Approximation. Die APS - Ergebnisse schließen auch das einfache "minimum polarity" - Modell für das CuNi - System aus, was frühere XPS - Messungen nicht vermochten. - Das Auftrittspotential des $Ni(L_3)$ - Peaks als Funktion der Legierungszusammensetzung steigt im Bereich niedriger Nickelkonzentration um 0,4 eV an. Auch dieser Befund läßt sich auf der Basis des VBS - Modells und einer Arbeit von E. Källne (Lit.165) als Folge intraatomarer "Elektronen - Reorganisation" deuten: Durch s-d - Hybridisierung nimmt die Besetzung von kernnahen d - Orbitalen ab. Dadurch sinkt die Abschirmung des Kernpotentials bzw. steigt die Bindungsenergie innerer Elektronenniveaus.

Die Auswertung hoch- und niederenergetischer Augersignale ergibt für die reinen FeNi - Legierungen, daß sich Nickel sowohl nach Sputtern als auch nach Tempern an der Probenoberfläche anzureichern scheint. Die L_3 - APS - Peakhöhen

ergeben für beide Komponenten dieser Legierungen eine streng lineare Abnahme von $\sqrt{\nu_i H_i / H_i^{O1}}$ mit sinkender Konzentration ν_i , was am Ort von Nickelatomen eine lediglich konzentrationsgewichtete Abnahme von $N(E_F)_{Ni}$ bedeutet. Dies steht im Widerspruch zu Bandstrukturberechnungen von Hasegawa und Kanamori. Ein Vergleich der theoretischen $N(E_F)_{Fe}$ - Werte mit den ermittelten $\sqrt{\nu_{Fe} H_{Fe} / H_{Fe}^{O1}}$ - Ergebnissen ist nicht möglich, da H_{Fe} nicht durch die Zustandsdichte $N(E_F)_{Fe}$ am Ort von Eisenatomen bestimmt wird (s.o.). Während das Auftrittspotential des $Fe(L_3)$ - Signals praktisch nicht mit der Legierungszusammensetzung variiert, steigt das Auftrittspotential des $Ni(L_3)$ - Peaks im Bereich von 100% - 70% Nickel um 0,5 eV an und bleibt unter 70% Nickel konstant. - In der Literatur lassen sich zahlreiche Hinweise finden, daß 1.) wie im Falle der CuNi - Legierungen intraatomare Elektronenreorganisation für die Verschiebung verantwortlich gemacht werden kann, 2.) diese Reorganisation tatsächlich auf die Ni - Atome beschränkt ist und 3.) zahlreiche physikalische Größen (Widerstandsanisotropie, spez. Wärme, partieller Diffusionskoeffizient) gleichfalls bei ~30% Eisengehalt eine auffällige Änderung zeigen. Die APS - Ergebnisse führen dieses Verhalten auf die lokalen elektronischen Eigenschaften zurück.

Interessanterweise hoben auch die Oxydationsversuche (bei 500 °C, 2 ± 10^{-5} Torr O_2) der FeNi - Legierungen ~30% Fe - Gehalt als kritischen Konzentrationsbereich hervor. Im Oxydationsendzustand (d.h. konstante AES - und APS - Signale) wird Nickel in Legierungen mit weniger als ~70% Ni vollkommen von der Oberfläche verdrängt (AES - Nachweisgrenze ~2%); an der Oberfläche hinterbleibt Fe_3O_4 . Bei Legierungen mit mehr als ~70% - Ni - Ausgangskonzentration enthält die Oxidschicht Nickel - und Eisenionen. Auftrittspotential und Form des $Ni(L_3)$ - Peaks signalisieren in diesem Bereich jedoch eine andere chemische Umgebung der Ni-Ionen als im reinen NiO. Dies steht im Einklang mit dem

Zustandsdiagramm für das System Fe - Ni - O, wonach Legierungen mit hohem Nickelgehalt mit Nickelferrit, FeNi - Legierungen mit weniger als ~70% Nickelgehalt (oberhalb 500 °C) dagegen mit Magnetit im Gleichgewicht stehen.

In den reinen PdNi - Legierungen liefert Palladium gar kein Signal. $N(E_F)_{Ni} \sim \sqrt{\nu_{Ni} H_{Ni} / H_{Ni}^O}$ sinkt auch in diesen Legierungen streng proportional zur Konzentration ν_{Ni} . Gleichzeitig sinkt das Aufttrittspotential des Ni(L₂) - Peaks von 100% - 15%Ni linear um 0,8 eV. Ohne Diskussion werden diese Resultate als Grundlage für die Oxydation der PdNi - Proben mitgeteilt. Hierbei findet starke Anreicherung von Nickel an der Oberfläche statt. Unabhängig vom Palladiumgehalt bedecken sich die Proben mit reinem Nickeloxid.

6. Literaturverzeichnis

- (1) R.L. Park, J.E. Houston, D.G. Schreiner, Rev. Sci. Instr. 41 (1970) 1810
- (2) M.L. Tarng, G.K. Wehner, J. Appl. Phys. 44 (1973) 1534
- (3) D.C. Jackson, T.E. Gallon, A. Chambers, Surf. Sci. 36 (1973) 381
- (4) G. Ertl, J. Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim (1974)
- (5) C.R. Brundle, J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 212
- (6) C.J. Powell, Surf. Sci. 44 (1974) 29
- (7) R.L. Park, J.E. Houston, J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 1
- (8) E.U. Condon, "Handbook of Physics", Bd. 7, McGraw - Hill, New York (1968) 119
- (9) S.T. Stephenson, Hdb. Phys. Vol. XXX, Ed. S. Flügge, Springer Verlag, Berlin (1957) 337
- (10) A.M. Bradshaw, D. Menzel, Phys. stat. sol. (b) 56 (1973) 135
- (11) J.C. Tracy, J. Appl. Phys. 43 (1972) 4164
- (12) S. Andersson, H. Hammarquist, C. Nyberg, Rev. Sci. Instr. 45 (1974) 877
- (13) K.M. Ramachandran, C.D. Cox, J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 579
- (14) R.G. Musket, J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 603
- (15) R. Konishi, G. Murata, S. Kato, Surf. Sci. 44 (1974) 287
- (16) R.L. Park, J.E. Houston, D.G. Schreiner (1971), Sandia Laboratories
- (17) J.E. Houston, R.L. Park, J. Vac. Sci. Technol. 8 (1971) 91
- (18) R.L. Park, J.E. Houston, Surf. Sci. 26 (1971) 664
- (19) A. Skeats, B.N. Chapman, Guilford Conf. "Vacuum instruments and methods in surface studies", University of Surrey, 10. - 13.7.1972
- (20) R.L. Park, Surf. Sci. 48 (1975) 80

- (21) W.L. Braun, M.B. Chamberlain, J.S. Solomon, Rev. Sci. Instr. 44 (1973) 1419
- (22) W.L. Braun, M.B. Chamberlain, J.S. Solomon, Rev. Sci. Instr. 44 (1973) 1421
- (23) T.W. Haas, S. Thomas, G.J. Dooley, Surf. Sci. 28 (1971) 645
- (24) R.L. Long jr., L.C. Beavis, Rev. Sci. Instr. 43 (1972) 939
- (25) E.J. McGuire, Phys. Rev. A3 (1971) 587
- (26) S. Hüfner, G.K. Wertheim, N.V. Smith, M.M. Traum, Sol. Stat. Commun. 11 (1972) 323
- (27) B. Dev, H. Brinkman, Ned. Tijdschr. Vacuum - techniek, 8 (1970) 176
- (28) P.O. Nilsson, J. Kanski, Surf. Sci. 37 (1973) 700
- (29) G. Ertl, K. Wandelt, Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 218
- (30) J. Byrne, N. Howarth, J. Phys. B3 (1970) 280
- (31) R.W. Fink, R.C. Jopson, H. Mark, C.D. Swift, Rev. Mod. Phys. 38 (1966) 513
- (32) R.L. Gerlach, Surf. Sci. 28 (1971) 648
- (33) J.E. Houston, R.L. Park, Phys. Rev. B5 (1972) 3808
- (34) J.C. Tracy, Surf. Sci. 38 (1973) 265
- (35) R.L. Park, J.E. Houston, Phys. Rev. B6 (1972) 1073
- (36) R.L. Park, J.E. Houston, J.Vac. Sci. Technol. 10 (1973) 176
- (37) J. Kanski, Electrón. Fis. Apli. 16 (1973) 4
- (38) G. Ertl, K. Wandelt, Z. Naturforsch. 29a (1974) 768
- (39) R.L. Park, J.E. Houston, J. Appl. Phys. 44 (1973) 3810
- (40) R.L. Park, J.E. Houston, Phys. Rev. A7 (1973) 1447
- (41) J.E. Houston, R.L. Park, J. Chem. Phys. 55 (1971) 4601
- (42) G. Ertl, K. Wandelt, Surf. Sci., wird veröffentlicht
- (43) P.A. Redhead, G.W. Richardson, J. Appl. Phys. 43 (1972) 2970
- (44) S. Andersson, C. Nyberg, Sol. Stat. Commun. 15 (1974) 824
- (45) J.C. Tracy, Appl. Phys. Lett. 19 (1971) 353
- (46) C. Webb, P.M. Williams, Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 824

- (47) W.B. Nottingham, Phys. Rev. 47 (1935) 806 A
- (48) H. Merz, Phys. stat. sol. (a) 1 (1970) 707
- (49) H. Merz, K. Ulmer, Z. Phys. 210 (1968) 92
- (50) C.S. Fadley, D.A. Shirley, Phys. Rev. A2 (1970) 1109
- (51) J.C. Tracy, J. Appl. Phys. 44 (1973) 4788
- (52) D.C. Langreth, Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 1229
- (53) G.L. Laramore, Sol. Stat. Commun. 10 (1972) 85
- (54) J.E. Houston, R.L. Park, Phys. Rev. Lett.
- (55) P.O. Nilsson, J. Kanski, G. Wendin, Sol. Stat. Commun. 15 (1974) 287
- (56) C.C. Chang, Surf. Sci. 25 (1971) 53
- (57) A. Benninghoven, Appl. Phys. 1 (1973) 3
- (58) J.A.D. Matthew, Endeavour 119 (1974) 86
- (59) W.A. Coghlan, R.E. Clausing, Surf. Sci. 33 (1972) 411
- (60) Y. Strausser, J.J. Uebbinge, VARIAN AES - Karte
- (61) N.J. Taylor, Rev. Sci. Instr. 40 (1969) 792
- (62) F. Meyer, J.J. Vrakking, Surf. Sci. 33 (1972) 271
- (63) D.M. Holloway, Appl. Spectrosc. 27 (1973) 95
- (64) F.J. Szalkowski, G.A. Somorjai, J. Chem. Phys. 56 (1972) 6097
- (65) M. Salméron, Surf. Sci. 41 (1974) 584
- (66) C.J. Powell, A. Mandl, Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 1153
- (67) D.A. Shirley, "ESCA" in Advances in Chemical Physics Vol XXIII, Hrsg. I. Prigogine, S.A. Rice (1973) 85
- (68) R.G. Musket, S.W. Taatjes, J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 1041
- (69) P.A. Redhead, G.W. Richardson, J. Appl. Phys. 43 (1972) 2970
- (70) J. Koch, Rev. Sci. Instr. 45 (1974) 1212
- (71) L. McDonnell, B.D. Powell, D.P. Woodruff, Surf. Sci. 40 (1973) 669
- (72) M.A. Blochin, "Physik der Röntgenstrahlen", VEB - Verlag Technik, Berlin (1957)
- (73) J.A. Bearden, A.F. Burr, Rev. Mod. Phys. 39 (1967) 125
- (74) J.E. Houston, R.L. Park, G.L. Laramore, Phys. Rev. Lett. 30 (1973) 846

- (75) J.E. Houston, R.L. Park, J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 579
- (76) S. Wakoh, J. Yamashita, J. Phys. Soc. Jap. 19 (1964) 1342
- (77) E.I. Zornberg, Phys. Rev. B1 (1970) 244
- (78) J. Callaway, H.M. Zang, Phys. Rev. B1 (1970) 305
- (79) M. Shimizu, J. Phys. Soc. Jap. 23 (1967) 1187
- (80) N.F. Mott "Electrons in Transition Metals", Advanc. Phys. 13 (1964) 325
- (81) C.C. Wan, S.Y. Tong, Surf. Sci. 34 (1973) 739
- (82) J.W.D. Connolly, Phys. Rev. 159 (1967) 415
- (83) L.K. Jordan, Dissertation, Georgia Institute of Technology, unveröffentlicht (1969)
- (84) B. Heimann, J. Hölzl, Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 1573
- (85) B. Heimann, J. Hölzl, Z. Naturforsch. 29a (1972) 408
- (86) K.S. Kim, N. Winograd, Surf. Sci. 43 (1974) 625
- (87) Y. Baer, P.F. Heden, J. Hedman, M. Klasson, C. Nordling K. Siegbahn, Phys. Scripta 1 (1970) 55
- (88) R.A. Tawil, J. Callaway, Phys. Rev. B7 (1973) 4242
- (89) R.C. Maglic, F.M. Mueller, Int. J. Magn. 1 (1971) 289
- (90) K.F. Duff, T.P. Das, Phys. Rev. B3 (1971) 192 und Phys. Rev. B3 (1971) 2294
- (91) J.F. Janak, Phys. Lett. 28A (1969) 570
- (92) Ch. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik", R. Oldenbourg Verlag, München (1973)
- (93) S.H. Tang, P.P. Craig, T.A. Kitchens, Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 593
- (94) siehe (25)
- (95) R.R. Turtle, R.J. Liefeld, Phys. Rev. B7 (1973) 3411
- (96) J.E. Rowe, J.C. Tracy, Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 799
- (97) J.E. Rowe, J.C. Tracy in "Electron Spectroscopy" Hrsg. D.A. Shirley, North Holland, Amsterdam (1972) 587
- (98) K. Christmann, G. Ertl, O. Schober, Z. Naturforsch. 29a (1974) 1516
- (99) L.N. Liebermann, J. Clinton, D.M. Edwards, J. Mathon, Phys. Rev. Lett. 25 (1970) 232

- (100) L.N. Liebermann, D.R. Fredkin, B.H. Shore, Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 539
- (101) K. Levin, A. Liebsch, K.H. Bennemann, Phys. Rev. B7 (1973) 3066
- (102) T. Shinjo, T. Matsuzawa, T. Takada, S. Nasu, Y. Murakami, Phys. Lett. A36 (1971) 489
- (103) D.T. Pierce, W.E. Spicer, Phys. Rev. Lett. 25 (1970) 581
- (104) J.E. Castle, Nature Phys. Sci. 234 (1971) 93
- (105) S. Hufner, G.K. Wertheim, R.L. Cohen, J.H. Wernick, Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 488
- (106) F.P. Larkin, P.J. Fensham, Nature London 215 (1967) 1268
- (107) A. Müller, A. Benninghoven, Surf. Sci. 39 (1973) 427
- (108) H. Remy, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", Bd. I und II, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig (1959)
- (109) S.P. Mitoff, J. Chem. Phys. 35 (1961) 882
- (110) K. Hauffe, "Reaktionen in und an festen Stoffen", Springer Verlag, Berlin (1966)
- (111) A. Müller, A. Benninghoven, Surf. Sci. 41 (1974) 493
- (112) J.E. Houston, R.L. Park in "Electron Spectroscopy" Hrsg. D.A. Shirley, North Holland, Amsterdam (1972) 895
- (113) M.J. Graham, D. Caplan, M. Cohen, J. Electrochem. Soc.: Sol. Stat. Sci. and Technol. 119 (1972) 1265
- (114) J.W. May, L.H. Germer, Surf. Sci. 11 (1968) 443
- (115) A.M. Horgan, J. Dalins, Surf. Sci. 36 (1973) 526
- (116) D. Adler, J. Feinleib, Phys. Rev. B2 (1970) 3112
- (117) L.F. Mattheis, Phys. Rev. B5 (1972) 290 und 306
- (118) D.E. Eastman, J.K. Cashion, Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 1520
- (119) G.K. Wertheim, S. Hufner, Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 1028
- (120) S. Hufner, G.K. Wertheim, Phys. Rev. B7 (1973) 5086
- (121) R. Newman, R.M. Chrenko, Phys. Rev. 114 (1959) 1507
- (122) D. Reinen, Ber. Bunsengesellschaft. 69 (1965) 82
- (123) R. J. Powell, W.E. Spicer, Phys. Rev. B2 (1970) 2182

- (124) W. Low, Phys. Rev. 109 (1958) 247
- (125) Y. Tanabe, S. Sugano, J. Phys. Soc. Jap. 2 (1954) 766
- (126) C.A. Switendick, Dissertation, MIT, unveröffentlicht (1963)
- (127) "Handbook of Chemistry and Physics", Chemical Rubber Co. (CRC), Cleveland - Ohio (1970/71)
- (128) P.W. Anderson in "Solid State Physics" 14 (1963) 99
Hrsg. F. Seitz, D. Turnbull
- (129) T.M. Wilson, Int. J. Quant. Chem. IIIS (1970) 757
- (130) T.A. Novakov, R. Prins in "Electron Spectroscopy",
Hrsg. D.A. Shirley, North Holland, Amsterdam (1972)
- (131) A. Rosencwaig, G.K. Wertheim, H.J. Guggenheim, Phys.
Rev. Lett. 27 (1971) 479
- (132) K.S. Kim, R.E. Davis, J. Electron Spectroscop. 1
(1972/73) 251
- (133) Y.M. Ksendsov, I.A. Drabkin, Fiz. Tverd. Tela 7
(1965) 1884; (Soviet. Phys. Solid State 7 (1965)
1519)
- (134) L. Messick, W.C. Walker, R. Glosser, Surf. Sci. 37
(1973) 267
- (135) K.H. Johnson, R.P. Messmer, J.W.D. Connolly, 12 (1973)
313; und R.P. Messmer, C.W. Tucker, K.H. Johnson,
Surf. Sci. 42 (1974) 341
- (136) L.I. Yin, S. Ghose, I. Adler, Appl. Spectroscopy
26 (1972) 355
- (137) T.P. Hoare, M. Talerma, Nature Phys. Sci. 240 (1972)
116
- (138) M. Suleman, E.B. Patterson, Surf. Sci. 35 (1973) 75
- (139) K. Ueda, R. Shimizu, Surf. Sci. 43 (1974) 77
- (140) K.N. Ramachandran, C.D. Cox, Appl. Phys. Lett. 23
(1973) 62
- (141) O. Kubaschewski, B.E. Hopkins, "Oxydation of Metals
and Alloys", Butterworth, London (1953)
- (142) L.S. Darken, R.W. Gurry, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945)
1398

- (143) G.G. Charette, S.N. Flengas, J. Electrochem. Soc. 115 (1968) 769
- (144) P.B. Sewell, P.F. Mitchell, M. Cohen, Surf. Sci. 33 (1972) 535
- (145) P.L. Fan, L.O. Brockway, J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 1534
- (146) S.G. Bishop, P.C. Kemeny, Sol. Stat. Commun. 15 (1974) 1877
- (147) K.N. Ramachandran, C.D. Cox, J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 673
- (148) R. Konishi, G. Murata, S. Kato, Surf. Sci. 44 (1974) 287
- (149) D.L. Camphausen, J.M.D. Coey, B.K. Chakraverty, Phys. Rev. Lett. 29 (1972) 657
- (150) J. Crangle, G.C. Hallam, Proc. R. Soc. A273 (1963) 119
- (151) J.W. Cable, E.O. Wollan, Phys. Rev. B7 (1973) 2005
- (152) M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", McGraw - Hill, London(1958)
- (153) W. Espe, "Werkstoffe der Hochvakuumtechnik", Bd.I, Berlin (1959) 876 - 880
- (154) D'Ans - Lax, "Taschenbuch für Chemiker und Physiker", Springer Verlag (Berlin 1967)
- (155) K.N. Ramachandran, C.D. Cox, J. Vac. Sci. Technol. 10 (1973) 1068
- (156) E.A. Owen, Y.H. Liu, J. Iron Steel Inst. 163 (1949) 132
- (157) F.W. Jones, W.I. Pumphrey, J. Iron Steel Inst. 163 (1949) 121
- (158) M.C. Cadeville, R. Caudron, P. Costa, C. Lerner, J. Phys. F: Metal Phys. 4 (1974) L87
- (159) M. Hayase, M. Shiga, Y. Nakamura, J. Phys. Soc. Jap. 34 (1973) 925
- (160) P. Eckerlin, H. Kandler in "Landoldt - Börnstein" Neue Serie III 6 (1971) 567
- (161) O. Kubaschewski in "Landoldt - Börnstein", 6. Aufl., Bd. II/4

- (162) W.A. Dench, Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 1279
- (163) B.V. Sal'nikov, Fiz. Tverd. Tela 15 (1973) 2848
- (164) A.Z. Men'shikov, Fiz. Met. Metalloved 34 (1972) 309
- (165) E. Källne, J. Phys. F: Metal Phys. 4 (1974) 167
- (166) K.M. Kolobova, V.A. Trofimova, Proc. Int. Symp. Kiev (1968); (Inst. of Metal Physics, Academy of Science of the Ukrainian SSR (1969) 172)
- (167) M.F. Collins, G.G. Low, Proc. Phys. Soc. 86 (1965) 535
- (168) M.F. Collins, R.V. Jones, R.D. Lowde, J. Phys. Soc. Jap. (Suppl. B-III) 17 (1962) 19
- (169) H.A. Mook, Phys. Rev. 148 (1966) 495
- (170) H. Hasegawa, J. Kanamori, J. Phys. Soc. Jap. 31 (1971) 382
- (171) H. Hasegawa, J. Kanamori, J. Phys. Soc. Jap. 33 (1972) 1599
- (172) I.A. Campbell, J. Phys. F: Metal Phys. 4 (1974) L181
- (173) M.C. Cadeville, B. Loegel, J. Phys. F: Metal Phys. 3 (1973) L115
- (174) Y. Nakamura, Y. Takeda, M. Shiga, J. Phys. Soc. Jap. 25 (1968) 287
- (175) M. Dixon, F.E. Hoare, T.M. Holden, Proc. R. Soc. A303 (1968) 339
- (176) H. Hasegawa, J. Kanamori, J. Phys. Soc. Jap. 33 (1972) 1607
- (177) P. Soven, Phys. Rev. 156 (1967) 809
- (178) C.G. Shull, M.K. Wilkinson, Phys. Rev. 97 (1955) 304
- (179) K.P. Gupta, C.H. Cheng, P.A. Beck, J. Phys. Chem. Solid 25 (1964) 73
- (180) Steiner, Krisement, Arch. Eisen 32 (1961) 701
- (181) Th. Heumann, A. Kottmann, Z. Metallkunde 44 (1953) 139
- (182) B.N. Neimann, A.J. Schinjaew in "Landoldt - Börnstein" aus Dokl. Akad. Nauk. SSR 102 (1955) 969
- (183) H. Strömme, O. Scherber, J. Kranz, Int. J. Magn. 3 (1972) 221
- (184) H. Davies, W.W. Smeltzer, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 1362

- (185) siehe (143)
- (186) O. Kubaschewski, J.A. Chatterall, "Thermochemical Data of Alloys", Pergamon Press, London (1956)
- (187) J. Bérnard, J. Moreau, J. Rev. Métall. 47 (1955) 217
- (188) A.D. Dalvi, W.W. Smeltzer, J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 1431
- (189) G.A. Roeder, W.W. Smeltzer, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 1074
- (190) G.S. Viktorovich, V.A. Gutin, D.I. Lisowskii, Tsevetnye Metally. (English Transl.) 7 (1966) 54
- (191) H. Schmalzried, J.D. Tretjakow, Ber. Bunsengesellschaft 70 (1966) 180
- (192) D.T. Quinto, V.S. Sundaram, W.D. Robertson, Surf. Sci. 28 (1971) 504
- (193) H. Shimizu, M. Ono, K. Nakayama, Surf. Sci. 36 (1973) 817
- (194) H. Oechsner, Referat an der Techn. Akad. e.V. Wuppertal, 7. - 12.10. 1974
- (195) K. Nakayama, M. Ono, H. Shimizu, J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 749
- (196) M.L. Tarng, G.K. Wehner, J. Vac. Sci. Technol. 8 (1971) 23
- (197) G. Ertl, J. Küppers, Surf. Sci. 24 (1971) 104
- (198) C.R. Helms, K.Y. Yu, Surf. Sci. 48 (1975) 276
- (199) W.M.H. Sachtler, G.J.H. Dorgelo, J. Catalysis 4 (1965) 654
- (200) W.M.H. Sachtler, R. Jongepier, J. Catalysis 4 (1965) 665
- (201) J.H. Sinfelt, J.L. Carter, D.J.C. Yates, J. Catalysis 24 (1972) 283
- (202) S. Berglund, G.A. Somorjai, J. Chem. Phys. 59 (1973) 5537
- (203) P.A. Bertrand, G.A. Somorjai, J. Phys. Chem. Vorabdruck (1973)
- (204) F.L. Williams, D. Nason, Surf. Sci. 45 (1974) 377
- (205) M. Adler, Dissertation, Zürich (1916)

- (206) N.F. Mott, Proc. Phys. Soc. London 47 (1935) 571
- (207) D.H. Seib, W.E. Spicer, Phys. Rev. B2 (1970) 1676
- (208) D.H. Seib, W.E. Spicer, Phys. Rev. B2 (1970) 1694
- (209) D.H. Seib, W.E. Spicer, Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 711
- (210) D.E. Eastman, J. Appl. Phys. 40 (1969) 1387
- (211) D.E. Eastmann, J.K. Cashion, Phys. Rev. Lett. 24 (1970) 310
- (212) L.E. Waldén, D.H. Seib, W.E. Spicer, J. Appl. Phys. 40 (1969) 1281
- (213) W. Gudat, C. Kunz, Phys. stat. sol. (b) 52 (1972) 433
- (214) J. Clift, C. Curry, B.J. Thompson, Phil. Mag. 8 (1963) 593
- (215) N.D. Lang, H. Ehrenreich, Phys. Rev. 168 (1968) 605
- (216) J. Friedel, Can. J. Phys. 34 (1956) 1190
- (217) J. Friedel, J. Phys. Radium 19 (1958) 573
- (218) P.W. Anderson, Phys. Rev. 124 (1961) 41
- (219) D.J. Kim, Phys. Rev. B1 (1970) 3725
- (220) B.Y. Lao, R.E. Doezema, H.D. Drew, Sol. Stat. Commun. 15 (1974) 1253
- (221) H.D. Drew, R.E. Doezema, Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 1581
- (222) S. Kirkpatrick, B. Velický, H. Ehrenreich, Phys. Rev. B1 (1970) 3250
- (223) B. Velický, S. Kirkpatrick, H. Ehrenreich, Phys. Rev. 175 (1968) 747
- (224) J. Yamashita, S. Wakoh, S. Asano, J. Phys. Soc. Jap. 31 (1971) 1620
- (225) G.M. Stocks, R.W. Williams, J.S. Faulkner, Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 253
- (226) G.M. Stocks, R.W. Williams, J.S. Faulkner, Phys. Rev. B4 (1971) 4390
- (227) H. Itoh, J. Phys. F: Metal Phys. 4 (1974) 1930
- (228) S.A. Ahern, M.J.C. Martin, W. Sucksmith, Proc. Roy. Soc. London Ser. A248 (1958) 145
- (229) A.J.P. Meyer, C. Wolff, Compt. Rend. 246 (1958) 576

- (230) T.J. Rowland, Phys. Rev. 119 (1960) 912
- (231) M.T. Béal - Monod, Phys. Rev. 164 (1967) 360
- (232) G.L. Guthrie, S.A. Friedberg, J.E. Goldman, Phys. Rev. 113 (1959) 45
- (233) C.G. Robbins, H. Claus, P.A. Beck, Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 1307
- (234) K.P. Gupta, C.H. Cheng, P.A. Beck, Phys. Rev. 133 (1964) A203
- (235) C.G. Robbins, H. Claus, P.A. Beck, J. Appl. Phys. 40 (1969) 2269
- (236) E.P. Wohlfarth, Proc. Roy. Soc. London 195A (1949) 434
- (237) K. Schröder, J. Appl. Phys. 32 (1961) 880
- (238) F.M. Ryan, E.W. Pugh, R. Smoluchowski, Phys. Rev. 116 (1959) 1106
- (239) B. Mozer, D.T. Keating, Phys. Rev. 175 (1968) 868
- (240) T.J. Hicks, B. Rainford, J.S. Kouvel, G.G. Low, und J.B. Comly, Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 531
- (241) J.P. Perrier, B. Tissier, R. Tournier, Phys. Rev. Lett. 24 (1970) 313
- (242) G.G. Scott, R.A. Reck, Phys. Rev. B8(1973) 233
- (243) R. Harris, M.J. Zuckermann, Phys. Rev. B5 (1972) 101
- (244) O. Kubaschewski, O. von Goldbeck, Trans. Farad. Soc. 45 (1949) 948
- (245) C. Wagner, J. Elektrochem. Soc. 99 (1952) 369

Lebenslauf

1. Febr. 1944 geboren in Hirschberg/Schlesien. Vater: Rudolf Wandelt, Regierungsvermessungsoberrat. Mutter: Anneliese Wandelt, geb. Bruckisch.
- Ostern 1950 Einschulung in die Grundschule in Dettum bei Wolfenbüttel/Niedersachsen
- Sept. 1951 Umschulung nach Hannover
- Ostern 1954 Besuch mathematisch - naturwissenschaftlicher Gymnasien in Hannover und Hameln bis zum Abitur am Schiller - Gymnasium in Hameln, Ostern 1964
3. April 1964 - Juni 1971 Chemiestudium an der Technischen Universität Hannover
28. Juni 1971 Diplomprüfung an der Technischen Universität Hannover
- Seit 23.8.1968 verheiratet mit Regine Wandelt, geb. Heerden
1. Juli 1971 Beginn der Arbeit zu einer Dissertation am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Hannover.
1. Juli 1973 Fortsetzung der Promotion am Physikalisch - Chemischen Institut der Ludwig - Maximilians - Universität München
8. Sept. 1974 Geburt von Tochter Stephanie
- Febr., März 1975 Studienaufenthalt an der Universidad Central de Venezuela, Caracas.

